



**Ana Catarina Dias
Martins Coelho**

**Novos Sistemas Catalíticos Baseados em Óxidos de
Metais de Transição**



**Ana Catarina Dias
Martins Coelho**

**Novos Sistemas Catalíticos Baseados em Óxidos de
Metais de Transição**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do Programa Operacional Humano (POPH) do QREN.

Aos meus Pais, Tia e Avós

o júri

Presidente

Doutor João Pedro Paiva de Oliveira
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos José Crispim Romão
professor catedrático do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa

Doutora Marta Ramilo Abrantes
investigadora auxiliar do CQE do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Maria Paula Alves Robalo
professora associada no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente
investigadora auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro

Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves
professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

O presente trabalho foi realizado no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, sob a orientação da Doutora Isabel S. Gonçalves. Este final de etapa não pôde, sem dúvida, concluir-se sem a excelente orientação científica e o “mega” optimismo que a Doutora Isabel demonstra e me conseguiu transmitir, mesmo com as minhas incertezas existenciais. Um GRANDE OBRIGADA pela experiência que partilhou, pelo acompanhamento ao longo destes anos e pela fé que depositou na minha pessoa.

Um obrigado ao Doutor João Rocha, à Universidade de Aveiro/Departamento de Química/CICECO por terem disponibilizado as condições necessárias para a realização experimental deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento SFRH/BD/35794/2007.

À Doutora Anabela Valente e grupo de catálise pela realização dos ensaios catalíticos e pela contribuição fundamental para o desenvolvimento do trabalho.

À Doutora Paula Ferreira e Doutor Nicolas Bion pela sua contribuição fundamental sobre os materiais mesoporosos PMOs.

Ao Doutor Filipe Paz pelos estudos de difracção de raios-X e, mais importante, pela confiança que demonstrou em mim.

À Doutora Susana Braga por me ensinar o que é uma ciclodextrina(!) e essencialmente pela amizade.

Ao Doutor Luís Mafra e Doutora Rosário Soares pela prestação e cuidado na realização da aquisição dos espectros de NMR em estado sólido e difractogramas de raios-X de pós, respectivamente. A todos os técnicos, Mestre Celeste Azevedo, Dr. Hilário Tavares, Dr.^a Isabel Martins, Dr.^a Manuela Marques, Dr. Eugénio Soares e à Mestre Lina Carvalho, pela disponibilidade e amabilidade que sempre mostraram para fazerem as minhas milhares de análises.

Mais importante de tudo, um muito OBRIGADA às/aos amigas/amigos que comigo partilharam momentos de muita alegria e menos alegria tanto aqui nestes corredores (que deixarão saudades) como nas ruas de Aveiro (que me custou, mas lá me habituei a calcorrear!).

Por último, Obrigada ao carinho e apoio dado a toda a hora pela Diana, Joana, Álvaro, Luciana, Violeta, Cláudio, Sara e Sofia. E, lá longe, mas sempre presente, à Tânia (tantas horas de telefone e de orelhas gastas!).

Aos meus pais, à minha tia e às minhas avós, porque são as pessoas mais importantes da minha vida e a eles devo esta jornada!

OBRIGADA e um bem-haja!

Ana Catarina Coelho
Outubro 2010

palavras-chave

Óxidos, carbonilos, molibdênio, materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, ciclodextrinas, modificação química, oxidação catalítica.

resumo

A presente dissertação descreve a síntese de novos sistemas catalíticos: (a) os complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2$, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$, $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ ($\text{pypzH} = 2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina}$), $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$, (b) os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos PMO-ph suportados com as unidades $\text{Mo}(\text{CO})_3$ e $\text{Cr}(\text{CO})_3$, (c) e os complexos de inclusão $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \beta\text{-CD}$ e $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \text{TRIMEB}$. Os novos sistemas catalíticos foram caracterizados utilizando os métodos de caracterização usuais (AE, FT-IR, Raman, NMR ^1H) assim como os métodos de caracterização de estado sólido (XRD de pós, de cristal único, ^{13}C e ^{29}Si NMR CP MAS) e pela técnica microscópica de alta resolução (TEM). Os compostos com propriedades catalíticas e pré-catalíticas promissoras foram investigados nas reacções catalíticas de epoxidação de várias olefinas, nomeadamente o *cis*-cicloocteno.

keywords

Oxides, carbonyls, molybdenum, hybrid organic-inorganic materials, cyclodextrin, derivatization, catalytic oxidation.

abstract

This thesis describes the synthesis of new catalytic systems: (a) the complexes $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2$, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$, $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ ($\text{pypzH} = 2\text{-[3(5)-pirazolyl]pyridine}$), $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$, (b) the supported hybrid organic-inorganic materials $\text{PMO-phMo}(\text{CO})_3$ and $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$, (c) and the inclusion complexes $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \beta\text{-CD}$ and $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \text{TRIMEB}$. The new catalytic systems were characterized by standard methods (AE, FT-IR, Raman, ^1H NMR) as well as solid-state methods (powder and single-crystal XRD, ^{13}C and ^{29}Si CP MAS NMR) and high-resolution microscopy (TEM). The compounds with promising catalytic properties were investigated for the epoxidation of olefins, particularly *cis*-cyclooctene.

Índice Geral

Lista de Abreviaturas	vi
Artigos Publicados	viii
Capítulo 1	1
Introdução Geral	1
1.1. Conceitos gerais sobre catálise	3
1.1.1. O caso específico da epoxidação catalítica de olefinas	6
1.2. Catalisadores homogêneos baseados em óxidos de molibdênio(VI)	9
1.2.1. Os <i>cis</i> -dioxocomplexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$	10
<i>O início do estudo dos cis-dioxocomplexos</i>	10
<i>A racionalização da preparação dos cis-dioxocomplexos</i>	12
<i>Caracterização e aspectos gerais dos cis-dioxocomplexos</i>	14
<i>Aplicação dos cis-dioxocomplexos em catálise epoxidativa</i>	16
1.2.2. Os Oxo(diperoxo) ou complexos de Mimoun	21
<i>Estudos mecanísticos propostos</i>	22
1.2.3. Os ciclopentadienilo dioxocomplexos	26
1.3. Heterogeneização de catalisadores organometálicos de molibdênio em suportes	28
1.3.1. Silicatos mesoporosos ordenados	29
<i>Características gerais</i>	29
<i>Modificação química dos sólidos mesoporosos ordenados</i>	31
<i>Aplicação na reacção de epoxidação</i>	34
1.3.2. Organossílicas mesoporosas ordenadas (PMOs – “periodic mesoporous organosilicas”)	35
<i>Preparação dos PMOs</i>	36
<i>Características gerais dos PMOs</i>	37
<i>Aplicação dos PMOs em catálise</i>	41
1.3.3. Ciclodextrinas	42
<i>Estrutura e propriedades das ciclodextrinas</i>	42
<i>Complexos de inclusão</i>	44
1.4. Linhas orientadoras do trabalho	46
1.5. Referências	48

Capítulo 2 57

Síntese e actividade catalítica de complexos de molibdénio(VI) com o ligando pirazolilpiridina 57

2.1. Introdução	59
2.2. Resultados e discussão	61
2.2.1. Síntese dos complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (1) e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (5)	61
2.2.2. Tentativas de optimização da síntese dos complexos dimérico $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]$ (3) e oxo(diperoxo) $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$ (4)	64
2.2.3. Espectroscopia de ^1H NMR	67
2.2.4. Espectroscopia vibracional e cálculos <i>Ab Initio</i>	68
2.2.5. Descrição das estruturas cristalinas	76
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})] \cdot \text{pyHpzHCl}$ (2)	76
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (3a), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]$ (3b), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2] \cdot 2\text{THF}$ (3c)	78
$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (4)	84
$[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})]$ (5)	86
2.2.6. Estudo catalítico	89
Caracterização dos sólidos	93
2.3. Conclusões	95
2.4. Referências	96

Capítulo 3 101

Síntese e estudos catalíticos de um material mesoporoso híbrido benzeno-sílica derivatizado com a unidade $\text{Mo}(\text{CO})_3$ nos anéis aromáticos 101

3.1. Introdução	103
3.2. Resultados e discussão	105
3.2.1. Síntese do pré-catalisador homogéneo	105
3.2.2. Preparação dos pré-catalisadores heterogéneos	106
Difracção de raios-X de pós e microscopia electrónica de transmissão	108
Estudos de adsorção de azoto	110
Espectroscopia de ^{29}Si e ^{13}C NMR CP MAS	111
Espectroscopia vibracional e electrónica UV-Vis	113
3.2.3. Estudos catalíticos	115
Desempenho catalítico na epoxidação do cis-cicloocteno	115
Avaliação da estabilidade e reciclagem de 6 e 7a	117

<i>Efeito do solvente</i>	119
<i>Avaliação do desempenho catalítico na epoxidação de outras olefinas</i>	120
3.3. Conclusões	123
3.4. Referências	123
Capítulo 4	127
Estudos preparativos e catálise de materiais híbridos mesoporosos derivatizados com a unidade $\text{Cr}(\text{CO})_3$ nos anéis aromáticos	127
4.1. Introdução	129
4.2. Resultados e discussão	131
4.2.1. Modificação pós-química do PMO-ph com a unidade $\text{Cr}(\text{CO})_3$	131
<i>Preparação dos materiais e análise por ICP-OES</i>	131
<i>Difracção de raios-X de pó</i>	133
<i>Espectroscopia de ^{29}Si e ^{13}C NMR CP MAS</i>	134
<i>Espectroscopia vibracional</i>	135
<i>Análise termogravimétrica</i>	136
4.2.2. Estudos sintéticos preliminares por via hidrotérmica para a preparação PMO-ph $\text{Cr}(\text{CO})_3$	138
4.2.3. Estudo catalítico com o pré-catalisador 8a	146
<i>Testes de estabilidade e lixiviação</i>	147
<i>Sugestão para mecanismo de reacção</i>	149
<i>Efeito do solvente</i>	150
4.3. Conclusões	151
4.4. Referências	152
Capítulo 5	155
Influência de ciclodextrinas na oxidação catalítica do <i>cis</i>-cicloocteno com carbonilos metálicos	155
5.1. Introdução	157
5.2. Preparação e caracterização dos complexos de inclusão	159
5.2.1. Preparação dos complexos de inclusão	159
5.2.2. Caracterização dos Complexos de Inclusão	160
<i>Análise elementar</i>	160
<i>Espectroscopia de FT-Infravermelho</i>	160
<i>Difracção de raios-X de pó</i>	161
<i>Análise termogravimétrica</i>	164
	iii

<i>Espectroscopia de ^{13}C NMR CP MAS</i>	167
5.2.3. Estrutura cristalina do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl@TRIMEB}$	171
5.3. Estudos de descarbonilação oxidativa	173
5.4. Estudo catalítico	176
5.5. Conclusão	183
5.6. Referências	184
Capítulo 6	187
Considerações Finais	187
Capítulo 7	193
Parte Experimental	193
7.1. Métodos de caracterização	195
7.1.1. Análise elementar	195
7.1.2. Análise termogravimétrica	195
7.1.3. Espectroscopia vibracional	196
<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier</i>	196
<i>Espectroscopia de Raman</i>	196
7.1.4. Espectroscopia electrónica na região do Ultravioleta–Visível	196
7.1.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	197
<i>Espectroscopia de NMR em solução</i>	197
<i>Espectroscopia de NMR de estado sólido</i>	197
7.1.6. Difracção de raios-X	198
<i>Difracção de raios-X de pós</i>	198
<i>Difracção de raios-X de cristal único</i>	198
7.1.7. Microscopia electrónica	201
<i>Microscopia electrónica de transmissão</i>	201
7.1.8. Estudos de adsorção de azoto	202
7.1.9. Cálculos teóricos <i>Ab Initio</i>	202
7.1.10. Estudos de descarbonilação oxidativa	203
7.1.11. Estudos catalíticos	204
7.2. Preparação e caracterização de catalisadores e pré-catalisadores	206
7.2.1. Preparação do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (1)	207
7.2.2. Preparação e estrutura cristalina do $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$ (2)	208
7.2.3. Preparação e estruturas cristalinas dos $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})]_2\cdot\text{solv}$ (3a-c)	210

7.2.4. Preparação e estrutura cristalina do $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$ (4)	212
7.2.5. Preparação e estrutura cristalina do $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (5)	214
7.2.6. Preparação do $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (6)	216
7.2.7. Preparação do PMO-ph	216
7.2.8. Preparação do PMO-ph $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (7) por deposição em fase líquida	217
7.2.9. Preparação do PMO-ph $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (8) por deposição em fase líquida	218
7.2.10. Tentativas de preparação do PMO-ph $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (9) por síntese hidrotérmica	219
7.2.11. Preparação do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (11)	220
7.2.12. Preparação do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@ \beta\text{-CD}$ (12)	221
7.2.13. Preparação do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@ \text{TRIMEB}$ (13)	222
7.2.14. Preparação do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \beta\text{-CD}$ (14)	223
7.2.15. Preparação do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \text{TRIMEB}$ (15)	223
7.3. Referências	224

Lista de Abreviaturas

2,2'-bipy	bipiridina
ARCO	<i>Atlantic Richfield Company</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflection Spectroscopy</i>
BET	<i>Brunauer Emmett Teller</i>
BETB	1,4-(bistrietoissilano)benzeno
BJH	<i>Barret-Joyner-Halenda</i>
bpym	2,2'-bipirimidina
BTME	1,4-(bistrimetoxissilano)benzeno
CDs	Ciclodextrinas
Cl ₂	cloro
Cp	ciclopentadienilo
CP MAS	Polarização cruzada com rotação segundo o ângulo mágico (de <i>Cross Polarization with Magic Angle Spinning</i>)
CPB	brometo de hexadecilpiridina
CPC	cloreto de hexadecilpiridina
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
CTAB	brometo de hexadeciltrimetilamónio
CTAC	cloreto de hexadeciltrimetilamónio
Cy8	<i>cis</i> -cicloocteno
DCE	1,2-dicloroetano
DCM	diclorometano
DMF	dimetilformamida
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> , e outros
EXAFS	Espectroscopia de absorção de raios-X (de <i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>)
FSM	<i>Folded Sheet Material</i>
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (de <i>Fourier Transform – Infrared Spectroscopy</i>)
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada com espectrómetro de massa (de <i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>)
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogénio
HMS	<i>Hexagonal Mesoporous Silica</i>
HR-TEM	Microscopia electronica de transmissão de alta resolução (de <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
ICP-OES	Plasma Acoplado Indutivamente - Espectrómetro de Emissão Óptica (de <i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
L	ligando orgânico
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>

Me	grupo metilo
MeOH	metanol
NMR	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (de <i>Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy</i>)
O ₂	Oxigénio molecular
OTAB	brometo de octadeciltrimetilamónio
OTAC	cloreto de octadeciltrimetilamónio
ph	grupo fenilo
phen	fenantrolina
PMOs	Organossílicas Mesoporosas Ordenadas (de <i>Periodic Mesoporous Organosilicas</i>)
PMS	<i>Periodic Mesoporous Silica</i>
ppm	partes por milhão
PSD	distribuição do tamanho dos poros (de <i>Pore Size Distribution</i>)
py	piridina
pypzR	família do ligando bidentado pirazolilopiridina
R	grupos orgânicos: alquilo (metilo, etilo); arilo
SBA	<i>Santa Barbara</i>
S _{BET}	área específica calculada pelo método BET (de <i>Specific surface áreas calculated by the BET method</i>)
t.a.	temperatura ambiente
tbbpy	4,4'-di- <i>tert</i> -butil-2,2'-bipy
TBHP	<i>tert</i> -butil hidroperóxido
TEOS	tetraetilortosilicato
<i>tert</i> -BuOH	<i>tert</i> -butanol
TGA	Análise Termogravimétrica (de <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>)
THF	tetrahidrofurano
TMOS	tetrametilortosilicato
TMS	tetrametilsilano
TOF	<i>turnover frequency</i>
TON	<i>turnover number</i>
u.a.	unidades arbitrárias
UV-Vis	Espectroscopia de Ultra-Violeta/Visível (de <i>UltraViolet-Visible Spectroscopy</i>)
X	halogeneto
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de raios-X (de <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Difracção de raios-X (de <i>X-ray Diffraction</i>)
δ	desvio químico (ppm)
v	número de onda (cm ⁻¹)

Artigos Publicados

O trabalho desenvolvido na presente dissertação deu origem às seguintes publicações:

Saete S. Balula, Ana. C. Coelho, Susana S. Braga, Alan Hazell, Anabela A. Valente, Martyn Pillinger, João D. Seixas, Carlos C. Romão, Isabel S. Gonçalves “Influence of Cyclodextrins on Catalytic Olefin Epoxidation with Metal-Carbonyl Compounds. Crystal Structure of the TRIMEB Complex with $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl}$ ” *Organometallics*, 26 (2007) 6857.

Ana. C. Coelho, Saete S. Balula, João Alonso, Nicolas Bion, Paula Ferreira, Martyn Pillinger, Anabela A. Valente, João Rocha, Isabel S. Gonçalves, “Grafting of Molecularly Ordered Mesoporous Phenylene-Silica with Molybdenum Carbonyl Complexes: Efficient Heterogeneous Catalysts for the Epoxidation of Olefins”, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352 (2010) 1759.

Ana. C. Coelho, Saete S. Balula, Margarida M. Antunes, João Alonso, Nicolas Bion, Paula Ferreira, Martyn Pillinger, Anabela A. Valente, João Rocha, Isabel S. Gonçalves, “Complexation of Crystal-Like Mesoporous Phenylene-Silica with Cr(CO)_3 and Catalytic Performance in the Oxidation of Cyclooctene”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2010), doi:10.1016/j.molcata.2010.08.010.

Ana. C. Coelho, Mariela Nolasco, Saete S. Balula, Margarida M. Antunes, Cláudia C. L. Pereira, Filipe A. Almeida Paz, Anabela A. Valente, Martyn Pillinger, Paulo Ribeiro-Claro, Jacek Klinowski, Isabel S. Gonçalves, “Chemistry and catalytic activity of molybdenum(VI)-pyrazolylpyridine complexes in olefin epoxidation. Crystal Structures of monomeric dioxo, dioxo- μ -oxo and oxodiperoxo derivatives”, *Inorganic Chemistry*, (2010), aceite.

CAPÍTULO 1

Introdução Geral

1.1. Conceitos gerais sobre catálise	3
1.1.1. O caso específico da epoxidação catalítica de olefinas	6
1.2. Catalisadores homogêneos baseados em óxidos de molibdênio(VI)	9
1.2.1. Os <i>cis</i> -dioxocomplexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$	10
<i>O início do estudo dos cis-dioxocomplexos</i>	10
<i>A racionalização da preparação dos cis-dioxocomplexos</i>	12
<i>Caracterização e aspectos gerais dos cis-dioxocomplexos</i>	14
<i>Aplicação dos cis-dioxocomplexos em catálise epoxidativa</i>	16
1.2.2. Os Oxo(diperoxo) ou complexos de Mimoun	21
<i>Estudos mecanísticos propostos</i>	22
1.2.3. Os ciclopentadienilo dioxocomplexos	26
1.3. Heterogeneização de catalisadores organometálicos de molibdênio em suportes	28
1.3.1. Silicatos mesoporosos ordenados	29
<i>Características gerais</i>	29
<i>Modificação química dos sólidos mesoporosos ordenados</i>	31
<i>Aplicação na reação de epoxidação</i>	34
1.3.2. Organossílicas mesoporosas ordenadas (PMOs – “periodic mesoporous organosilicas”)	35
<i>Preparação dos PMOs</i>	36
<i>Características gerais dos PMOs</i>	37
<i>Aplicação dos PMOs em catálise</i>	41
1.3.3. Ciclodextrinas	42
<i>Estrutura e propriedades das ciclodextrinas</i>	42
<i>Complexos de inclusão</i>	44
1.4. Linhas orientadoras do trabalho	46
1.5. Referências	48

Actualmente, o estudo de sistemas catalíticos é realizado quer no seio académico quer a nível industrial, abrangendo transversalmente áreas tecnológicas tão diversas como a indústria petroquímica com a refinação do petróleo e produção de combustíveis, passando pela indústria da química fina, farmacêutica, alimentar e química de polímeros, incluindo a sua utilização, cada vez mais relevante, em processos que minimizem a contaminação ambiental.[1]

1.1. Conceitos gerais sobre catálise

O termo catálise foi proposto, pela primeira vez, em 1835, pelo químico J. Berzelius, após ter constatado, experimentalmente e por leitura de trabalhos publicados, que certas reacções químicas eram impulsionadas pela presença de pequenas quantidades de um composto externo, não consumido durante as mesmas (actualmente designado por catalisador). Todavia, a relação desse fenómeno com a velocidade da reacção química só foi introduzida anos mais tarde por W. Ostwald (1909).[2] Actualmente, a IUPAC Gold Book[3] define catalisador como a substância que forma ligações químicas com o substrato (composto intermediário), proporcionando uma via reaccional alternativa e energeticamente mais favorável à formação do produto final, reduzindo consequentemente o valor da energia de activação (E_a) da reacção e mantendo o valor da energia de Gibbs total (ΔG_t), como mostra a Figura 1.1 (A). A clivagem da ligação formada na espécie intermediária leva, por sua vez, à libertação do produto final e à regeneração do catalisador (Figura 1.1 (B)).[1]

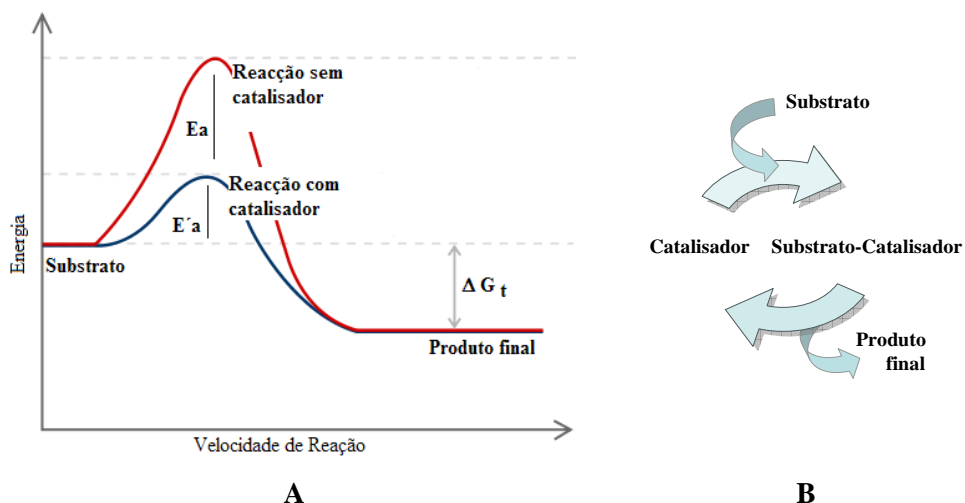


Figura 1.1. (A) Diagrama genérico da energia de potencial de uma reacção sem catalisador (linha vermelha) e de uma reacção com catalisador (linha azul); (B) Esquema simplificado de um ciclo catalítico.[adaptado da Ref. 1]

Consoante a natureza do catalisador (exemplos ilustrados na Figura 1.2) o processo catalítico pode ser classificado de catálise homogénea ou catálise heterogénea.[4]

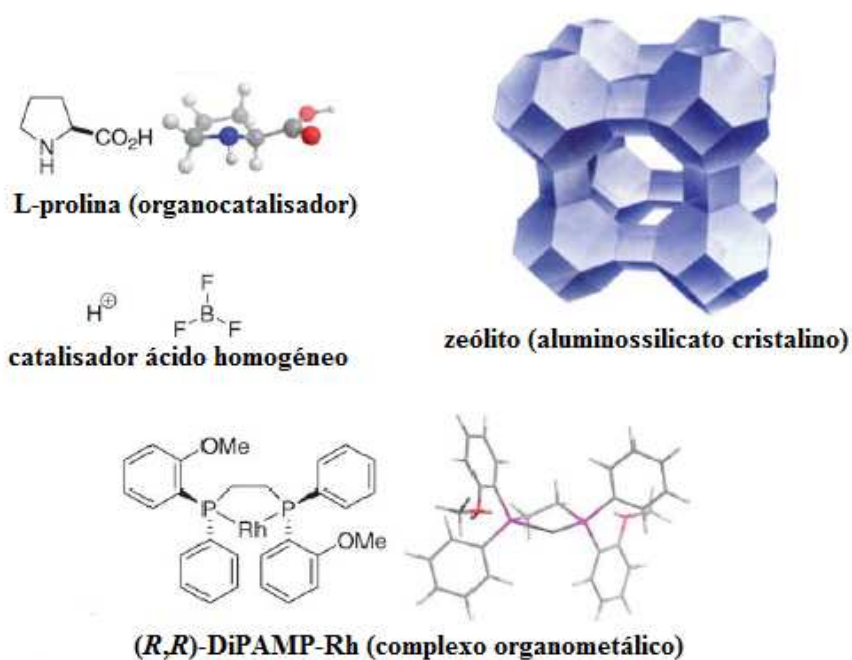
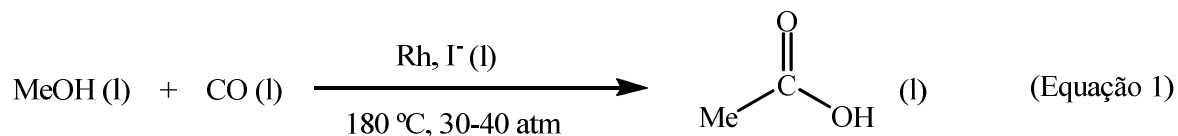


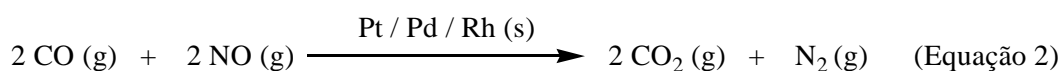
Figura 1.2. Exemplos ilustrativos de catalisadores homogéneos e heterogéneos.[4]

A catálise homogénea implica que o catalisador homogéneo se encontre disperso na mesma fase (líquida ou gasosa) que o substrato (reagente) e produtos finais. Por exemplo,

no processo de Monsanto o catalisador de ródio encontra-se na mesma fase líquida que os reagentes (metanol e monóxido de carbono) e o produto final (ácido acético), Equação 1.[5]



A catálise heterogénea, por sua vez, envolve duas fases, uma sólida, normalmente o catalisador heterogéneo, e uma outra líquida ou gasosa onde os reagentes e os produtos finais se encontram dispersos. Um exemplo deste tipo de catalisador é o conversor utilizado nos automóveis, constituído por um suporte monolítico revestido com metais de platina, ródio e/ou paládio, responsáveis pela actividade catalítica. Este tem como função diminuir a emissão de gases tóxicos para a atmosfera, através da conversão dos hidrocarbonetos, do monóxido de carbono e dos óxidos de azoto, que não sofreram combustão, a dióxido de carbono e azoto (Equação 2).[6]



Na obtenção dos produtos finais, a maioria dos processos industriais recorre ao uso de catalisadores pelas vantagens económicas e ambientais que estes possibilitam. Como mencionado, algumas reacções tornam-se termodinamicamente favoráveis, e outras reacções cujo equilíbrio químico não se estabelece em tempo economicamente aceitável tornam-se viáveis visto que o dispêndio de energia é minimizado (menor pressão e temperatura), e pode ocorrer uma melhor selectividade do produto final. Adicionalmente, poderá haver uma diminuição da quantidade de produtos secundários assim como da sua toxicidade. Deste modo, é factor crucial avaliar o desempenho do catalisador durante o processo catalítico, as características essenciais para o melhor comportamento e potencial relevância para aplicação em transformações orgânicas. Sucintamente, estas características baseiam-se na selectividade, estabilidade e actividade do sistema catalítico. Assim, a selectividade é a propriedade relacionada com a fracção de reagente que é convertido no produto final desejado, dado que geralmente se forma mais do que um produto. A estabilidade encontra-se correlacionada com o tempo de vida do catalisador durante o processo cíclico. Por último, a actividade é medida pela rapidez com que o reagente é

convertido no produto final, expresso em termos do número de moléculas de reagente convertidas por centro activo (TON, “turnover number”) e, por unidade de tempo (TOF, “turnover frequency”).[7]

1.1.1. O caso específico da epoxidação catalítica de olefinas

A Figura 1.3 ilustra genericamente a preparação de epóxidos a partir de olefinas em condições catalíticas.

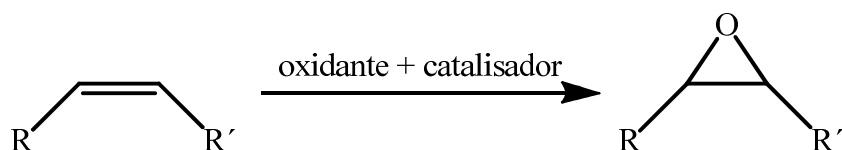


Figura 1.3. Esquema simplificado da reacção de epoxidação catalítica de alkenos.

Importa salientar que esta reacção é um dos passos determinantes para a formação de compostos orgânicos intermediários, extremamente versáteis e úteis para a indústria, tal como na indústria de polímeros e química fina, farmacêutica, de aromas e fragrâncias.[7] A versatilidade e utilidade do epóxido advêm da sua constituição como anel de três membros, que se encontra sob grande tensão e polaridade, e que, conseqüentemente, o torna altamente reactivo e susceptível de reagir com variados nucleófilos e electrófilos. Smith[8] e Sello *et al.*[9] apresentam excelentes artigos de revisão sobre esta área.

A Figura 1.4 ilustra algumas das olefinas lineares e cíclicas utilizadas para o estudo da reacção catalítica de epoxidação (Figura 1.4).

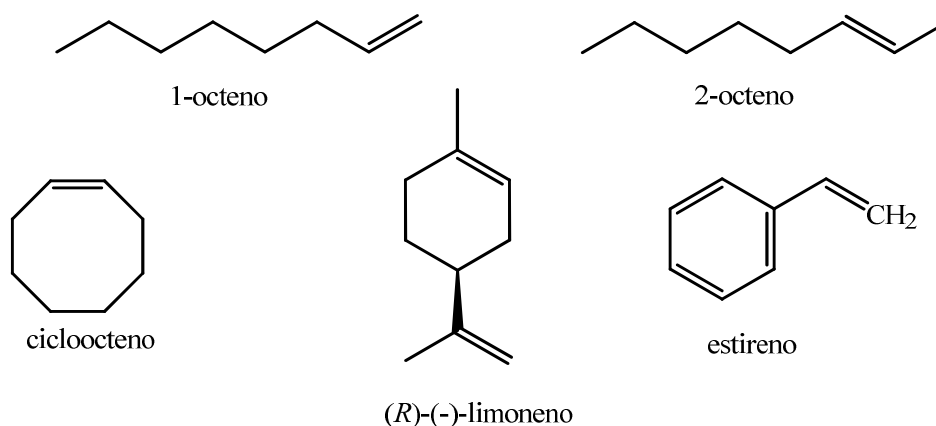


Figura 1.4. Exemplos de olefinas estudadas na reacção catalítica de epoxidação.

Como agentes oxidantes, os mais estudados neste tipo de catálise são o oxigénio molecular (O_2), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), o *tert*-butil hidroperóxido (TBHP) e o cloro (Cl_2). A sua escolha rege-se essencialmente por parâmetros como a percentagem de oxigénio activo (quanto mais elevada, melhor), a selectividade associada ao seu uso, o custo e o impacto ambiental.[10] Por último, e ponto fundamental a espécie catalítica, cujo interesse na presente dissertação baseia-se em complexos baseados em óxidos de molibdénio e crómio.

As Figuras 1.5 e 1.6 esquematizam preparações utilizadas à escala industrial para a reacção específica de oxidação do propileno a óxido de propileno, cuja produção ultrapassa os vários milhões de toneladas por ano. Ademais, o óxido de propileno é um composto orgânico intermediário chave para a produção de vários compostos úteis e necessários ao consumidor final, nos quais se incluem fluído para travões ou alguns cosméticos.[4]

Importa salientar que não existe um processo catalítico viável para a preparação do óxido de propileno por activação do oxigénio molecular (oxidante “quimicamente mais verde” e benigno para o ambiente). Hoje em dia, sensivelmente 40% do óxido de propileno é produzido segundo a via clássica, como ilustra a Figura 1.5.

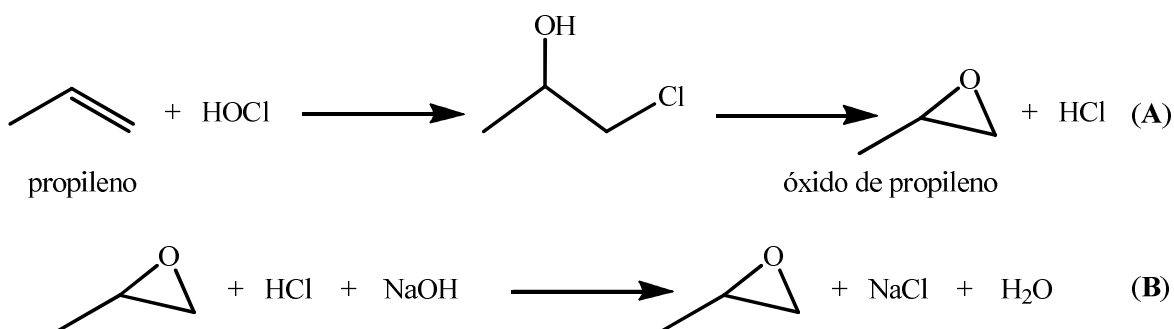


Figura 1.5. (A) Reacção clássica para a preparação do óxido de propileno, via agentes estequiométricos clorados. (B) Reacção de neutralização do ácido clorídrico com adição de soda cáustica.[adaptado da ref. 4]

A grande desvantagem deste processo está associada ao uso estequiométrico de reagentes clorados, altamente tóxicos e corrosivos, cuja neutralização do produto secundário, o ácido clorídrico, envolve um segundo passo com soda cáustica (NaOH).[4]

Por outro lado, as companhias Halcon[11,12] e ARCO[13] desenvolveram e patentearam um método de produção para o mesmo composto, o óxido de propileno (Figura 1.6).

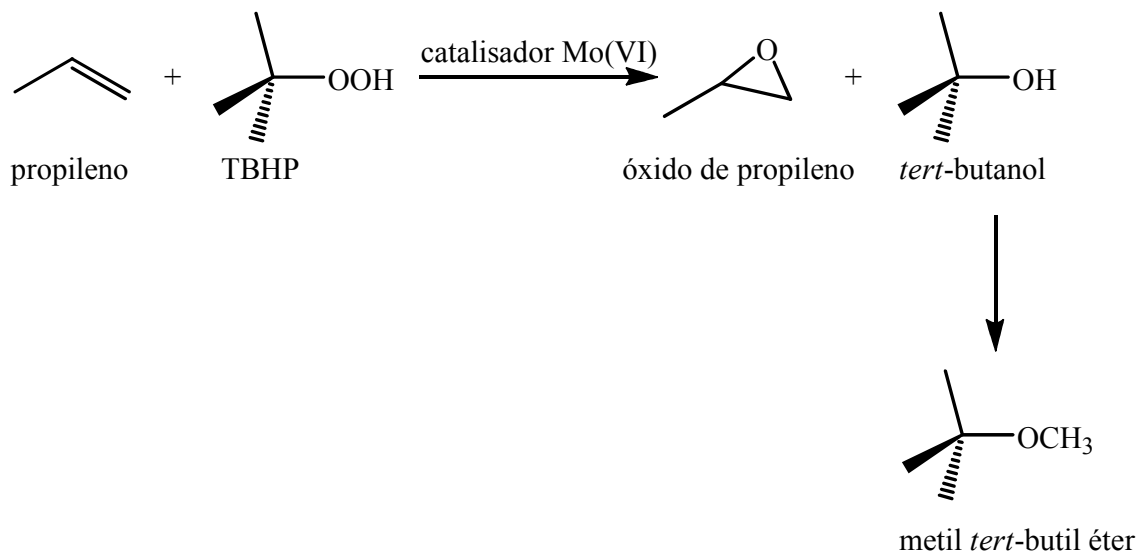


Figura 1.6. Esquema da reacção catalítica na preparação do óxido de propileno na presença do catalisador molibdénio(VI), e reutilização do produto secundário, *tert*-butanol.[adaptado da ref. 4]

A via catalítica utilizada para o efeito envolve um composto de molibdénio(VI), cujas propriedades de catalisador homogéneo activam um agente oxidante menos agressivo para o ambiente (“quimicamente mais verde”), o TBHP. A velocidade de reacção manteve-se viável e o produto secundário (*tert*-butanol) é reutilizável, como aditivo anti-detonante na gasolina ou como reagente para a síntese de outros aditivos, tal como o metil *tert*-butil éter.

A área da catálise oxidativa de alkenos tem sido focada por vários grupos de investigação, como já mencionado, e como mais um exemplo a companhia Shell, paralelamente, desenvolveu um processo catalítico para esta mesma reacção baseando-se, contudo, num sistema heterogéneo de partículas de titânio(IV) dispersas em sílica (Ti(IV)/SiO₂).[14]

Portanto, sistemas catalíticos metálicos (nestes casos, de molibdénio(VI) ou de titânio(IV)) promovem a transferência de um átomo de oxigénio de um agente oxidante “mais verde” para a olefina, aumentam a velocidade das reacções, diminuem a toxicidade e produção de produtos secundários (principal objectivo da “Química Verde”).

1.2. Catalisadores homogêneos baseados em óxidos de molibdênio(VI)

Diversos oxocomplexos com metais de transição com estados de oxidação elevados tais como o crômio(VI), molibdênio(VI), tungstênio(VI) e rênio(VII) têm mostrado ser catalisadores eficientes e versáteis em numerosas reacções orgânicas, nas quais se incluem as reacções de oxidação de alcenos[15-21], álcoois[15,16,18,20], fosfinas[15,16,22] e sulfuretos[16,18,19,22]. Apenas a título exemplificativo a Figura 1.7 mostra os esquemas de alguns dos oxocomplexos estudados nesta área.

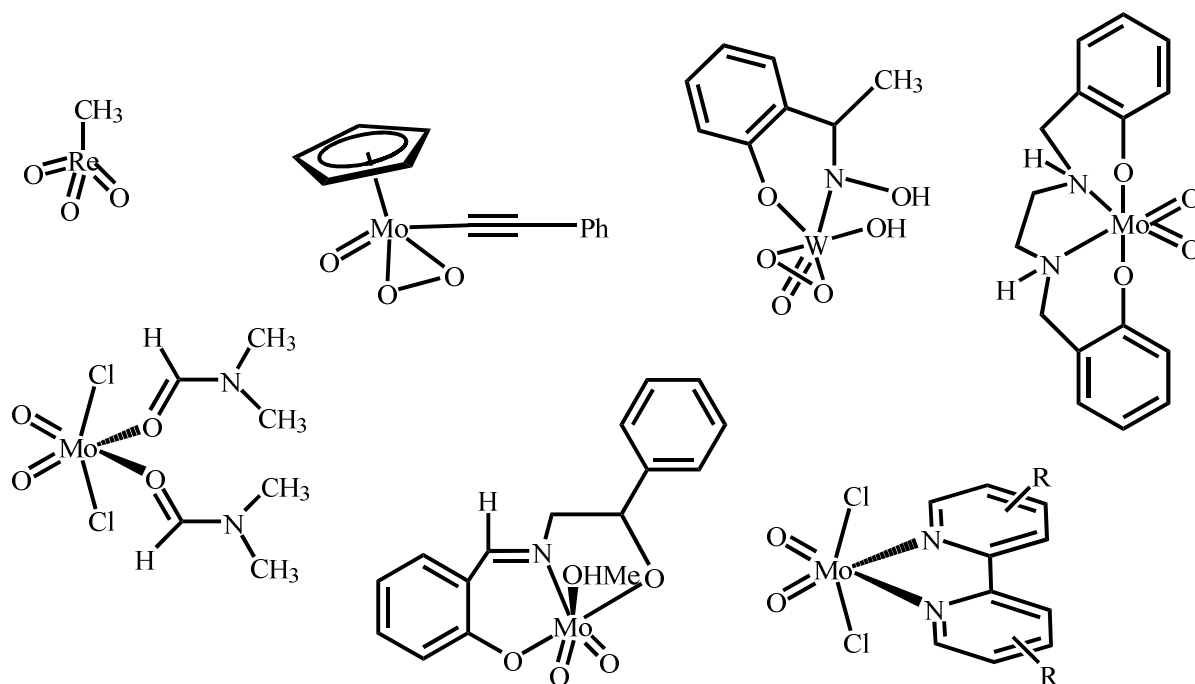


Figura 1.7. Exemplos representativos, descritos na literatura, de oxocomplexos com metais de transição do grupo VI e VII com propriedades catalíticas.

A acidez do metal (M), a presença da ligação oxo polarizada ($M^{\delta+}=O^{\delta-}$), em posição terminal, e o tipo de ligando determinam a reactividade catalítica dos complexos, ou seja, conferem-lhe a capacidade de reagir com o substrato e eventualmente de catalisar as transformações orgânicas.[23,24]

1.2.1. Os *cis*-dioxocomplexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$

O início do estudo dos cis-dioxocomplexos

Na década de 60, Stiddard *et al.*[25,26] e Carmichael *et al.*[27] desenvolveram, em grupos de investigação independentes, métodos de preparação que visavam a obtenção de dioxocomplexos com metais de transição no estado de oxidação VI, com a fórmula geral $\text{MO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ [$\text{M}=\text{Mo}$, W ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br ; L_n =ligando orgânico monodentado ($n=2$) e bidentado ($n=1$)] (Figura 1.8).

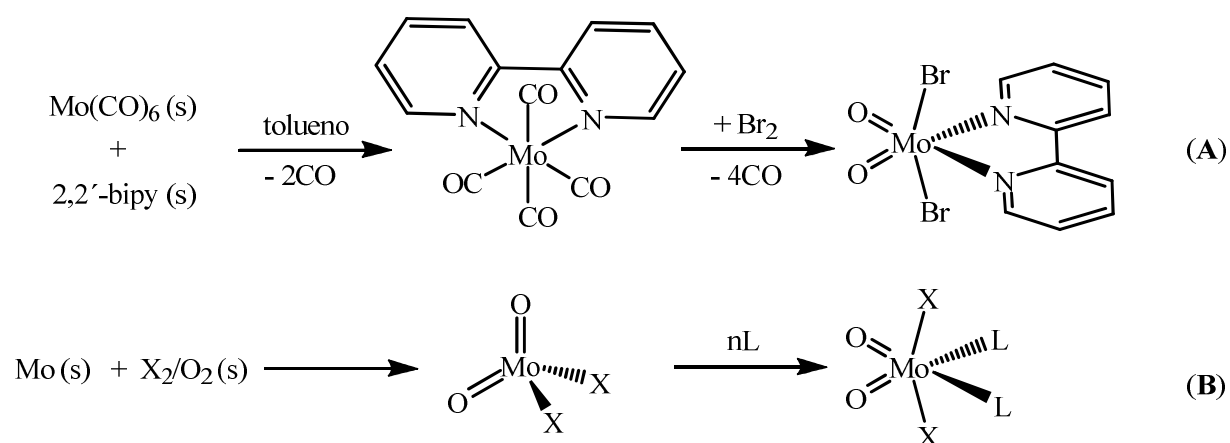


Figura 1.8. Vias sintéticas propostas por (A) Stiddard[25,26] e (B) Carmichael[27] para a síntese de dioxocomplexos de molibdénio(VI).

Como se observa na Figura 1.8 (A) Stiddard *et al.* usou como reagente de partida o complexo homoléptico Mo(CO)_6 , enquanto que Carmichael *et al.* partiu da preparação do precursor MoO_2X_2 (Figura 1.8 (B)). Contudo, ambas as sínteses requeriam um manuseamento cuidado, devido à toxicidade dos reagentes ($\text{X}=\text{Cl}$ e Br) e à instabilidade do MoO_2X_2 à humidade. Como forma de contornar o problema de instabilidade do dihaletto procederam à ocupação das orbitais livres em volta do centro metálico com solventes coordenantes (por exemplo, THF ou acetonitrilo), ou com bases de Lewis, mono ou bidentadas de azoto, oxigénio ou enxofre.

A preparação de dioxocomplexos $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$, por Carmichael *et al.*, [27] com cloro ou bromo, e ligandos L, como o THF, dioxano, acetonitrilo, bipyridina e fenantrolina resultou na formação de uma família de complexos que apresentavam características

comuns em espectroscopia de infravermelho. Ou seja, em todos os complexos se observou a presença de duas bandas de intensidade forte características dos modos de vibração da ligação Mo=O, entre os 900 e 950 (± 10) cm^{-1} .

Por outro lado, a contribuição de Heyn e Hoffmann, nesta área, com a publicação do primeiro organodioxocomplexo de molibdénio(VI), o $\text{MoO}_2(\text{mes})_2$ (mes = 2,4,6-trimetilbenzilo), foi essenciais, dado terem demonstrado a estabilidade da ligação σ metal-carbono (Figura 1.9).[28]

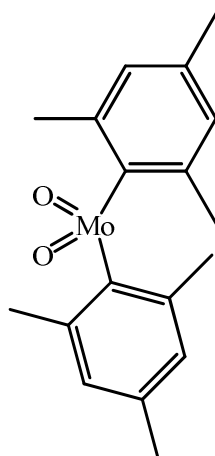


Figura 1.9. Primeiro organodioxocomplexo de molibdénio(VI), $\text{MoO}_2(\text{mes})_2$. [28]

Entretanto, o grupo de Schrauzer,[29] interessado em modelos reactivos intermediários que mimetizassem a enzima nitrogenase, tomou em consideração os trabalhos de Stiddard, e de Heyn e Hoffmann, e dirigiu a sua linha de investigação na pesquisa e preparação de organocomplexos de molibdénio(VI), cuja preparação está de acordo com o esquema representado na Figura 1.10.

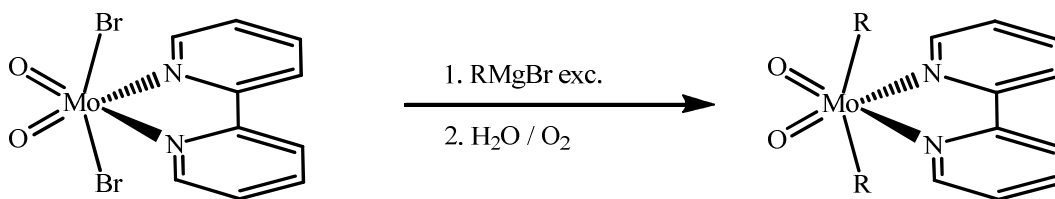


Figura 1.10. Síntese geral dos complexos $\text{MoO}_2\text{R}_2(\text{bipy})$ de acordo com Schrauzer.[29]

A obtenção da família de organodioxocomplexos com a fórmula geral $\text{MO}_2\text{R}_2(\text{bipy})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) foi efectuada a partir da reacção dos complexos halogenados análogos com vários reagentes de Grignard, com o grupo R tais como grupo metilo,[30] etilo,[31]

propilo,[32] *neo*-pentilo,[33] fenilo ou fenilos modificados,[33,34]. Os estudos de estabilidade realizados a esta família revelaram que a ligação σ metal-carbono é relativamente estável à hidrólise e à hidrólise alcalina a pH moderado, embora alguns complexos tenham demonstrado sensibilidade à temperatura, com excepção por exemplo dos $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{bipy})$ e o $\text{MoO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)_2(\text{bipy})$ que exibiram valores de temperatura de fusão a 230 e 182 °C, respectivamente.

Visando o aumento de solubilidade deste tipo de compostos, Vetter e Sen[35] prepararam uma família de organodioxocomplexos de molibdénio(VI) análogos com uma bipyridina substituída, a 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina. Seguindo um procedimento similar ao descrito anteriormente e variando apenas o grupo R no correspondente reagente de Grignard, obtiveram os complexos de fórmula geral $\text{MoO}_2\text{R}_2(4,4'-(\text{CH}_3)_2\text{bipy})$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$, CH_2CHMe_2 , CH_2CMe_3 , e $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$). A maior solubilidade desta nova família de compostos possibilitou um estudo profundo sobre o processo de decomposição quando solubilizados em vários solventes, quer em condições aeróbias quer anaeróbias. Foi observado que os solventes em estudo não influenciavam a decomposição dos complexos, mesmo sob atmosfera inerte, contudo as suas velocidades de decomposição mostraram ser variáveis. A decomposição dos compostos levou à formação de óxidos de molibdénio, como por exemplo MoO_4^{2-} , insolúveis em soluções orgânicas.[35]

A racionalização da preparação dos cis-dioxocomplexos

A possibilidade de modelar as propriedades estéreo-electrónicas dos complexos octaédricos ($\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n/\text{MoO}_2\text{R}_2\text{L}_n$), mudando apenas a primeira esfera de ligandos (X, R e L), captou a atenção e abriu novas linhas de investigação em grupos científicos como o do Professor Romão, Gonçalves e Kühn, especialmente na procura de potenciais catalisadores metálicos com eficiência catalítica melhorada, resistentes à oxidação e, essencialmente, de fácil preparação.

Importa salientar que com a actual disponibilidade comercial do precursor MoO_2Cl_2 , a racionalização de uma síntese para estas famílias de complexos se tornou mais simples e directa.[36] A Figura 1.11 apresenta o esquema da preparação destes complexos.

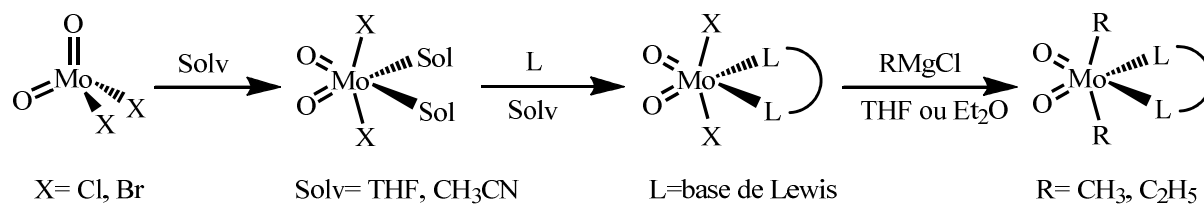


Figura 1.11. Procedimento geral para a preparação de dioxocomplexos halogenados com $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br , e alquilados com $\text{R} = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 de molibdênio(VI).[36]

O dihaleto MoO_2Cl_2 , para além de ser um excelente reagente de partida para a preparação dos novos complexos de molibdênio(VI), possui também propriedades catalíticas intrínsecas, havendo vários artigos de revisão[37,38] e estudos sobre a sua aplicabilidade em catálise oxidativa[39,40] recentemente publicados na literatura. O procedimento típico envolve a dissolução do dihaleto num solvente coordenante (por exemplo, THF ou acetonitrilo) em condições anidras, formando-se o aducto $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{Solv})_2$. A labilidade da ligação metal-solvente permite que as moléculas de solvente sejam facilmente substituídas pelos ligandos orgânicos L apropriados (desde neutros, aniônicos, mono- e bidentados de azoto, oxigénio ou enxofre). Por último, a formação dos organodioxocomplexos, $\text{MoO}_2\text{R}_2\text{L}_n$ envolve a reacção de Grignard entre os respectivos reagentes de Grignard e os compostos halogenados.

No presente Capítulo, será dado particular ênfase aos estudos de coordenação e catalíticos conduzidos com ligandos bidentados de azoto, cujas capacidades coordenantes são sobejamente conhecidas. A Figura 1.12 apresenta algumas das famílias desses ligandos que têm sido alvo de estudo na coordenação ao fragmento central cis-MoO_2^{2+} .

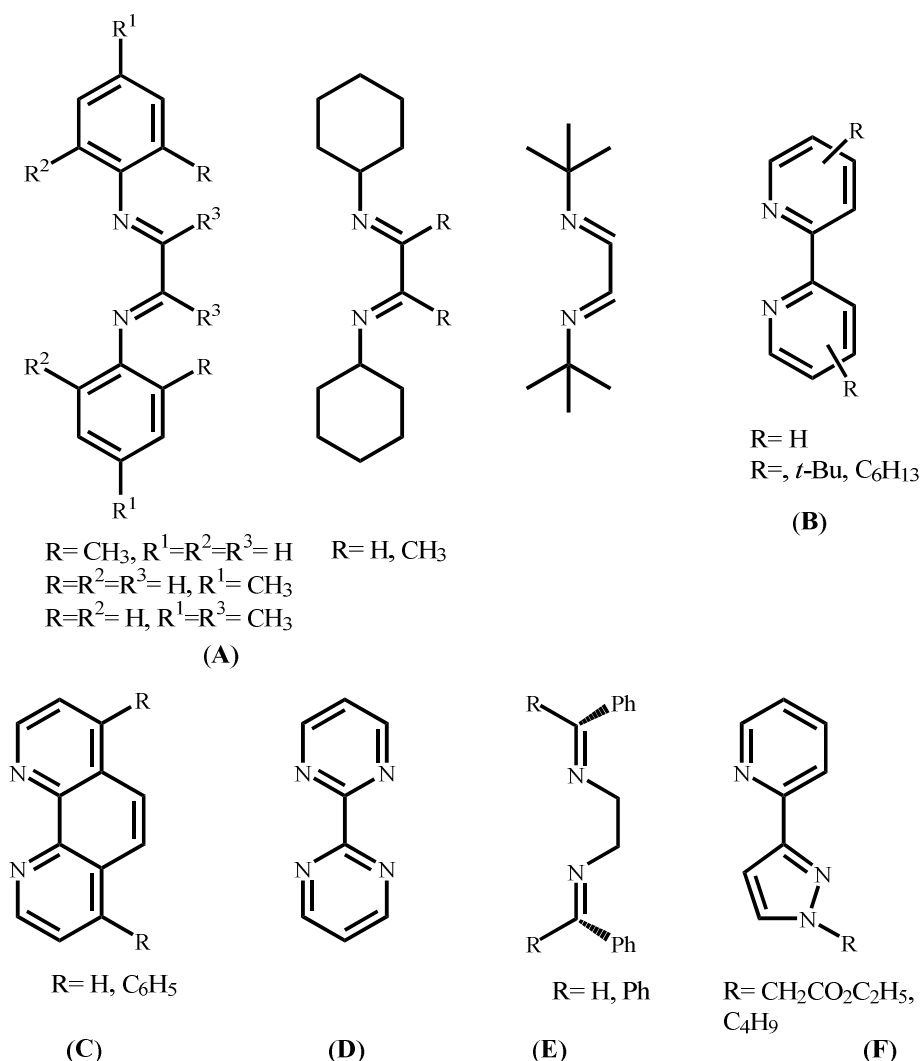


Figura 1.12. Exemplos de famílias de ligandos bidentados de azoto (A) 1,4-diazabutadieno, (B) bipyridina, (C) fenantrolina, (D) bipyrimidina, (E) diimina e (F) pirazolilpiridina.

Caracterização e aspectos gerais dos *cis*-dioxocomplexos

Os halogenodioxocomplexos e os organodioxocomplexos encontram-se descritos na literatura como complexos monoméricos com geometria octaédrica ligeiramente distorcida. O núcleo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{N}_2$ possui os átomos X em posição apical e os átomos de oxigénio em posição *cis* entre si, para maximizar o efeito de retrodoação nas orbitais desocupadas do centro metálico.[41] O plano equatorial é determinado juntamente com os átomos de azoto do ligando. Como já descrito por Carmichael *et al.*,[27] independentemente do carácter doador dos ligandos, os espectros de FT-IR dos complexos exibem duas bandas com forte intensidade atribuídas aos modos de elongação simétrica e

assimétrica da ligação Mo=O. As ressonâncias de ^{17}O observadas nos espectros de NMR dos sistemas de Re(VII) e de Mo(VI) a 850 e 1020 ppm, respectivamente, revelam que o centro de molibdénio(VI) é um aceitador de electrões (ácido de Lewis) mais forte. Tal efeito ajuda a explicar parcialmente o facto do centro de Mo apresentar uma coordenação mais forte com ligandos orgânicos.[42] A Tabela 1.1 compara alguns valores de desvio químico de ^{95}Mo para os halogenocomplexos e organocomplexos.

Tabela 1.1. Desvios químicos de ^{95}Mo dos complexos da família $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ e $\text{MoO}_2\text{R}_2\text{L}$.

	$\delta(^{95}\text{Mo})$ (ppm)	Ref.
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(o\text{-fenil-DAB})$	526	43
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(p\text{-fenil-DAB})$	471	43
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{ciclohexil-DAB})$	469	43
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{ciclohexil-DAB})$	221	44
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(t\text{-bu-DAB})$	520	43
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(t\text{-bu-DAB})$	277	44
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(t\text{-bu-DAB})$	216	44
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(4,4'\text{-}t\text{-bu-bipy})$	432	43
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{bipy})$	425	45
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{bipy})$	232	45
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})$	182	45
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-bipy})$	190	45
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{bipym})$	425, 422	43,45
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{bipym})$	238, 228	43,45
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipym})$	175	45
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(4,7\text{-difenil-phen})$	436	43
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,7\text{-difenil-phen})$	177	43

De um modo geral, da análise da Tabela 1.1 constata-se que as ressonâncias de molibdénio $\delta(^{95}\text{Mo})$ dos complexos do tipo $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2\text{L}$ surgem a campos baixos, quando comparadas com as ressonâncias dos análogos complexos halogenados $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Este comportamento é inverso ao aumento da electronegatividade dos ligandos X e R, na ordem $\text{Cl} > \text{Br} > \text{CH}_3$. Adicionalmente, o estudo comparativo por NMR ^{95}Mo entre a família $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{R-DAB})$ $\delta(^{95}\text{Mo})$ entre 469 e 526) e com as bases de Lewis, bipyridina, bipyridina modificada, bipyrimidina, e fenantrolina $\delta(^{95}\text{Mo})$ entre 425 e 436), mostrou que os ligandos R-DAB são aceitadores π mais fortes que os demais ligandos. Por outro lado, a densidade electrónica do centro metálico não é

significativamente influenciada pelos grupos alifáticos ou aromáticos (R) presentes no ligando 1,4-diazabutadieno (R-DAB).[43-46]

Aplicação dos cis-dioxocomplexos em catálise epoxidativa

A utilização dos aductos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{Solv})_2$ na reacção catalítica de epoxidação de olefinas, na presença de TBHP, foi preterida dado os baixos valores de conversão obtidos no epóxido. Por sua vez, estes complexos encontraram maior utilidade como precursores para a preparação dos halogeno e organocomplexos. O desempenho catalítico destes foi analisado na reacção de oxidação do *cis*-cicloocteno para a obtenção do correspondente epóxido (Figura 1.13).

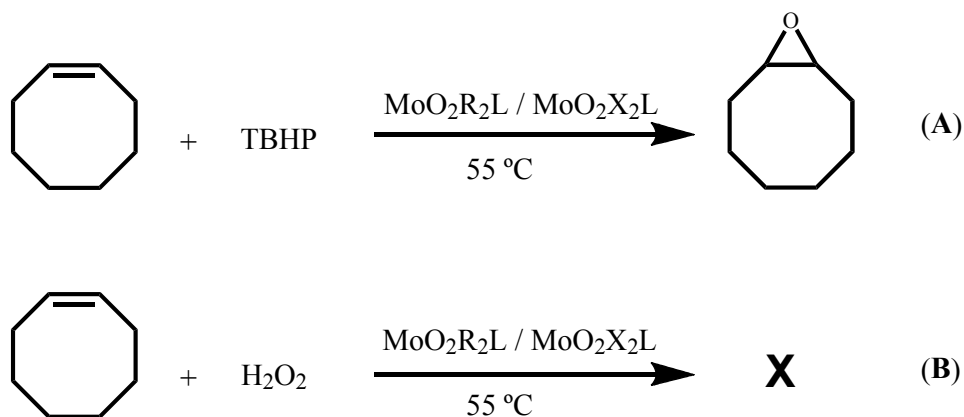


Figura 1.13. Reacção catalítica de oxidação do *cis*-cicloocteno com os complexos $\text{MoO}_2\text{R}_2\text{L}$ e $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$, na presença do oxidante (A) TBHP e (B) H_2O_2 .

Na presença de TBHP ocorre formação do epóxido (Figura 1.13 (A)), por outro lado, até à data, nenhum dioxocomplexo conseguiu activar o H_2O_2 levando à formação do respectivo epóxido do *cis*-cicloocteno (Figura 1.13 (B)).

Na presença de TBHP, diversos dioxocomplexos exibiram actividade catalítica com valores expressivos de conversão e selectividade no epóxido. Adicionalmente, observou-se a viabilidade de recuperação e reutilização dos complexos após o primeiro ciclo catalítico, assim como a nova adição de substrato viabiliza a realização de ciclos catalíticos consecutivos. A Tabela 1.2 compila alguns resultados publicados na literatura sobre os

valores de TOF e os valores de conversão na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno às 4 e 24 horas de reacção com dioxocomplexos.

Tabela 1.2. Valores de TOF e de conversão no epóxido obtidos na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno com complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ e $\text{MoO}_2\text{R}_2\text{L}$, à temperatura de 55°C.

	TOF ($\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$)	Conversão 4 / 24 h (%)	Ref.
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(o\text{-fenil-DAB})$	^{a)}	10 / 35	43
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(o\text{-fenil-DAB})$	^{a)}	70 / 73	43/44
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(o\text{-fenil-DAB})$	^{a)}	90 / 95	44
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(p\text{-fenil-DAB})$	200 (15 min)	55 / 95	43
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(p\text{-fenil-DAB})$	^{a)}	80 / ^{a)}	44
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(p\text{-fenil-DAB})$	^{a)}	85 / ^{a)}	44
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(p\text{-fenil-(CH}_3\text{DAB)})$	174 (4h) ^{b)}	^{a)}	47
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(p\text{-fenil-(CH}_3\text{DAB)})$	179 (4h) ^{b)}	^{a)}	47
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{ciclohexil-DAB})$	40 (15 min)	10 / 75	43
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{ciclohexil-DAB})$	^{a)}	5 / 50	43/44
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{ciclohexil-(CH}_3)_2\text{DAB})$	^{a)}	20 / 75	43/44
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{ciclohexil-DAB})$	^{a)}	20 / ^{a)}	44
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{ciclohexil-(CH}_3)_2\text{DAB})$	^{a)}	25 / ^{a)}	44
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(t\text{-Bu-DAB})$	^{a)}	35 / 40	43
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(t\text{-Bu-DAB})$	^{a)}	20 / ^{a)}	44
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(t\text{-Bu-DAB})$	^{a)}	25 / 60	44
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(4,4'\text{-}t\text{-bu-bipy})$	^{a)}	55 / 90	43
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-}t\text{-bu-bipy})$	^{a)}	55 / ^{a)}	44
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-}t\text{-bu-bipy})$	^{a)}	43 / 67 ^{c)}	44
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{bipy})$	8 (15 min)	^{a)}	45
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{bipy})$	10 (15 min)	^{a)}	45
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})$	25 (15 min)	^{a)}	45
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{bipym})$	16 (15 min)	25 / 60	43,45
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{bipym})$	21 (15 min)	25 / 65	43,45
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipym})$	50 (15 min)	^{a)}	45
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(4,7\text{-difenil-phen})$	^{a)}	< 5 / 30	43
$\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(4,7\text{-difenil-phen})$	^{a)}	< 5 / 20	43
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,7\text{-difenil-phen})$	^{a)}	< 5 / 25	43
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)$	328 (10min) ^{b)}	93 / ^{a)}	50
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzC}_4\text{H}_9)$	347 (10min) ^{b)}	92 / ^{a)}	50

^{a)} valores não disponíveis na literatura. ^{b)} razão molar Cy8:TBHP:complexo (100:153:1), sem co-solvente. ^{c)} razão molar Cy8:TBHP:complexo (100:100:1), com padrão interno: *n*-dibutiléter.

Os complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{R-DAB})$ apresentam valores de TOF superiores aos análogos com bipyridina, bipyridinas substituídas, bipyrimidina e fenantrolina. Por exemplo, a actividade inicial, às 4 horas de reacção, do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(p\text{-fenil-CH}_3\text{DAB})$ [48] é superior à do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})$ [45] com valores de 179 e $25 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$, respectivamente.

Para o conjunto de complexos $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2\text{L}$ e $\text{MoO}_2\text{Br}_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{R-DAB}$), o rendimento de epóxido, após 4 horas de reacção, revelou-se entre os 5 a 60%, embora, em alguns casos, possa aumentar, após um período de 24 horas, para valores acima dos 90%, como no caso do $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(p\text{-fenil-DAB})$. [48] A comparação dos valores da actividade inicial (TOF) entre os complexos com a família R-DAB, ao final de 15 minutos de reacção, mostra valores díspares. Por exemplo, o complexo $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(p\text{-fenil-DAB})$ apresenta um valor de TOF na ordem dos $200 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$, enquanto que o $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{ciclohexil-DAB})$ fica por um valor de $40 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$. Tal significa que factores estéreos desempenham um papel importante na actividade dos complexos, assim como a presença de ligandos aceitadores de electrões que deslocam a densidade electrónica do metal para si, tornando o centro electronicamente deficiente.

O efeito de X e R no comportamento catalítico desta família foi estudado na sequência CH_3 , Br e Cl, mantendo-se o grupo L, por exemplo, com o *o*-fenil-DAB, os rendimentos do epóxido foram de 35, 73 e 89%, respectivamente (Tabela 1.2). De uma maneira geral, os dioxocomplexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}$ apresentam valores de TOF por volta dos $600 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$, enquanto que, os complexos com Br e CH_3 apresentam valores moderados na ordem dos $200 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$. Este comportamento ilustra que quanto mais electronegativo é o ligando X, mais activo se torna o complexo (a velocidade da reacção aumenta). Os dioxocomplexos com os ligandos bipyridina, bipyrimidina e fenantrolina mostram o mesmo tipo de comportamento.[46,48] Uma justificação para este comportamento pode basear-se na maior labilidade dos halogéneos face ao grupo metilo, que origina um intermediário coordenativamente insaturado responsável pelo aumento da actividade.

Os ensaios catalíticos efectuados, à temperatura de 55°C , mostraram o mesmo tipo de dependência entre a conversão no produto *versus* tempo,[47] ou seja, na primeira hora de reacção ocorre um aumento rápido do rendimento do epóxido, seguida de um abrandamento da velocidade da mesma. Contudo, o aspecto das curvas não fornece uma indicação clara sobre a transformação do catalisador original noutra espécie durante o

período de reacção, como por exemplo, a perda dos ligandos R, X ou L. No entanto, foi sugerido um mecanismo reaccional similar com qualquer tipo de complexo. A Figura 1.14 esquematiza genericamente os principais passos possivelmente envolvidos na reacção catalítica com TBHP.

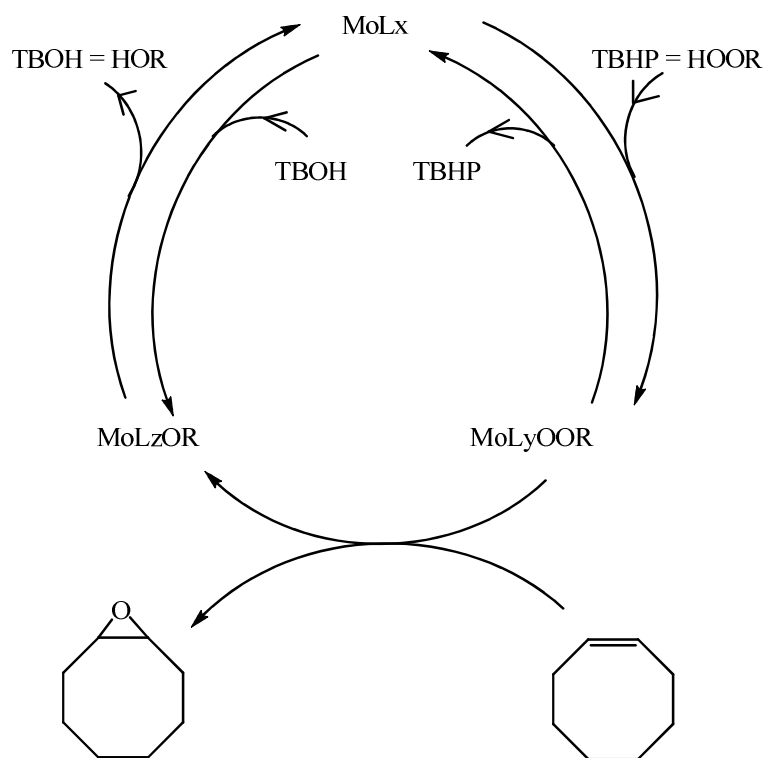


Figura 1.14. Principais passos envolvidos na epoxidação catalítica do *cis*-cicloocteno com TBHP por dioxocomplexos de molibdénio(VI). MoLx representa os complexos.[47]

A espécie activa forma-se por coordenação do TBHP ao centro metálico do catalisador (MoLyOOR). A diminuição da velocidade da reacção, observada em gráficos de conversão *versus* tempo,[47] poderá ser atribuída à formação do *tert*-butanol que forma como produto secundário da decomposição do TBHP e entra em competição com o centro metálico, formando-se um produto intermediário menos ou até cataliticamente inactivo.

Resumindo, o estudo efectuado com diversas combinações de X e L levou às seguintes observações: os complexos com ligandos aceitadores de electrões são mais activos de acordo com a ordem $\text{Cl} > \text{Br} > \text{CH}_3$, efeitos estéreos influenciam a actividade, uma vez que os complexos que contêm ligandos com substituintes aromáticos são mais activos que os congéneres alifáticos em posições idênticas e, as diferenças no rendimento do epóxido entre os complexos com Cl e Br são, em geral diminutas, quando comparadas

com a mudança do ligando de Lewis. Tal poderá sugerir que os ligandos básicos se mantêm coordenados ao metal e influenciam a actividade do centro activo catalítico.

Recentemente, o estudo sobre a dependência dos factores estéreo-electrónicos dos ligandos de Lewis (L) na actividade dos dioxocomplexos de molibdénio(VI) com o grupo cloro, levou à procura de novos ligandos bidentados de azoto. Assim, em 2005, diiminas foram preparadas a partir da etilenodiamina, particularmente atractivas pela combinação da fácil preparação e variação das propriedades estéreo-electrónicas. Contudo, o melhor resultado catalítico obtido foi apenas de $63 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, aos 15 minutos de reacção, para o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PhCH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHPh})$. Apesar de ser um resultado pouco satisfatório quando comparado com os complexos coordenados a bipyridinas, é de realçar que a estereoquímica é similar aos 1,4-diazabutadienos (ligandos que apresentaram os melhores resultados), e que a versatilidade das diiminas, por variação dos grupos nos átomos de carbono do grupo imina, poderá constituir uma via de estudo a aprofundar no sentido de melhorar os resultados catalíticos.[48]

Em 2007, o estudo foi alargado a ligandos bidentados de azoto assimétricos, a família do ligando pirazolilopiridina (pypzR). A novidade desta família encontra-se na combinação de duas unidades orgânicas, o pirazole e a piridina, que possuem diferentes características electrónicas. A sua facilidade de síntese, flexibilidade, variação dos grupos orgânicos (R) no átomo de azoto do pirazole, conjugado com os bons resultados catalíticos obtidos por Thiel *et al.*, [49] para complexos do tipo $\text{MO}(\text{O}_2)_2(\text{pypzR})$ na epoxidação de olefinas com TBHP, tornaram esta família de ligandos atractiva para o aprofundamento do conhecimento catalítico dos dioxocomplexos de molibdénio(VI). Neste seguimento, foram isolados os complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2-(1\text{-butil-3-pirazolil})\text{piridina})$ e $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{etil}[3-(2\text{-piridil})-1\text{-pirazolil}]\text{acetato})$, cujos valores de TOF foram de 347 e 328 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (aos 10 minutos), respectivamente (Tabela 1.1).[50] A conversão do *cis*-cicloocteno foi de sensivelmente 93%, com uma selectividade de 100%. Estes valores sobrepõem-se aos obtidos com os ligandos 1,4-diazabutadieno, tornando-os preferenciais. Vantagens adicionais destes ligandos são a facilidade de introdução de cadeias carbonadas, que ajudam à solubilização dos complexos em solventes orgânicos, e a possibilidade de introdução de grupos aceitadores ou doadores de densidade electrónica através do átomo de azoto do pirazole. Portanto, os resultados preliminares com esta família de ligandos mostraram-se muito promissores e a destabilização electrónica associada às duas unidades

orgânicas poderá criar novos ambientes electrónicos, em volta do centro metálico, tornando-o ainda mais activo.

Para além do estudo aprofundado sobre a actividade catalítica de dioxocomplexos de molibdénio(VI) desenvolvido nas últimas décadas, muito recentemente foi publicado o primeiro estudo sobre as constantes de formação e a estabilidade dos aductos MoO_2X_2 com várias bipyridinas substituídas (a sua escolha deveu-se ao facto de os ligandos bidentados de azoto aumentarem a estabilidade do complexo e levarem à saturação electrónica e estérica do centro metálico).[51] Foi observado que as constantes de formação dos complexos de molibdénio foram entre 10^4 e 10^6 vezes superiores às dos complexos de rénio $(\text{CH}_3)\text{ReO}_3\text{L}_2$ com os mesmos ligandos e nas mesmas condições. A comparação com os complexos de rénio é crucial visto o metiltioxorénio(VII), ou MTO (CH_3ReO_3) ser um dos catalisadores mais proeminentes em catálise oxidativa e que, ao contrário dos complexos de molibdénio, activa o oxidante H_2O_2 na reacção de epoxidação de olefinas (MTO apresenta um $\text{TOF} = 21000 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$).[15] Adicionalmente, observou-se que a estabilidade dos aductos de ambos os sistemas apresentava elevada sensibilidade à natureza electrónica dos ligandos, aumentando com a sua capacidade doadora. O estudo foi conduzido em soluções de solventes coordenante (THF) e não coordenante (CH_2Cl_2) pois dependendo da natureza do ligando e do solvente o aducto existe em equilíbrio com o solvente-metal e o ligando livre. Resultados preliminares sugerem fortemente que as constantes de formação (logo a estabilidade do aducto) são orientadas tanto por efeitos electrónicos como estéreos.

1.2.2. Os Oxo(diperoxo) ou complexos de Mimoun

Os diperoxocomplexos com metais de transição do grupo VI têm também uma importância relevante como catalisadores na reacção de epoxidação de alcenos, nomeadamente, por se mostrarem activos e eficientes na presença do oxidante peróxido de hidrogénio.[52] A empresa BASF, por exemplo, patenteou o método de epoxidação em sistema bifásico com diperoxocomplexos de molibdénio(VI) do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ ($\text{R} = n\text{-dodecilo}$).[53,54]

O estudo pioneiro sobre este tipo de complexos foi levado a cabo por Mimoun e colaboradores, em 1969,[55] através do tratamento de soluções de MO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) em

H_2O_2 (a 30%) com ligandos orgânicos, levando à formação de complexos com a fórmula geral $\text{MO}(\text{O}_2)_2\text{L}_n$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}, \text{HMPA}, \text{py}$; $n = 1, 2$) (Figura 1.15). Estes compostos de geometria molecular do tipo bipiramidal pentagonal ficaram conhecidos como complexos de Mimoun (Figura 1.15).

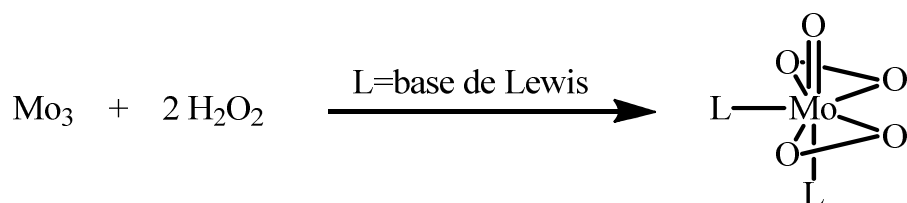


Figura 1.15. Preparação esquemática de complexos de Mimoun de molibdénio com ligandos orgânicos (L).[55]

Estudos mecanísticos propostos

Os complexos de Mimoun foram vastamente estudados como reagentes estequiométricos e como catalisadores na reacção de oxidação de olefinas.[56-58] Um aspecto relevante da sua aplicação prende-se com o estudo do mecanismo reaccional que, até à data, continua alvo de controvérsia na comunidade científica.[59] A questão em aberto prende-se com a função destes complexos como espécies catalíticas activas, ou como precursores catalíticos. Adicionalmente, a origem do átomo de oxigénio transferido para a olefina, a regeneração do catalisador, e a influência do solvente e do agente oxidante na velocidade da reacção, são questões que, também continuam por esclarecer.

A Figura 1.16 ilustra os mecanismos propostos por Mimoun[60] e Sharpless.[61]

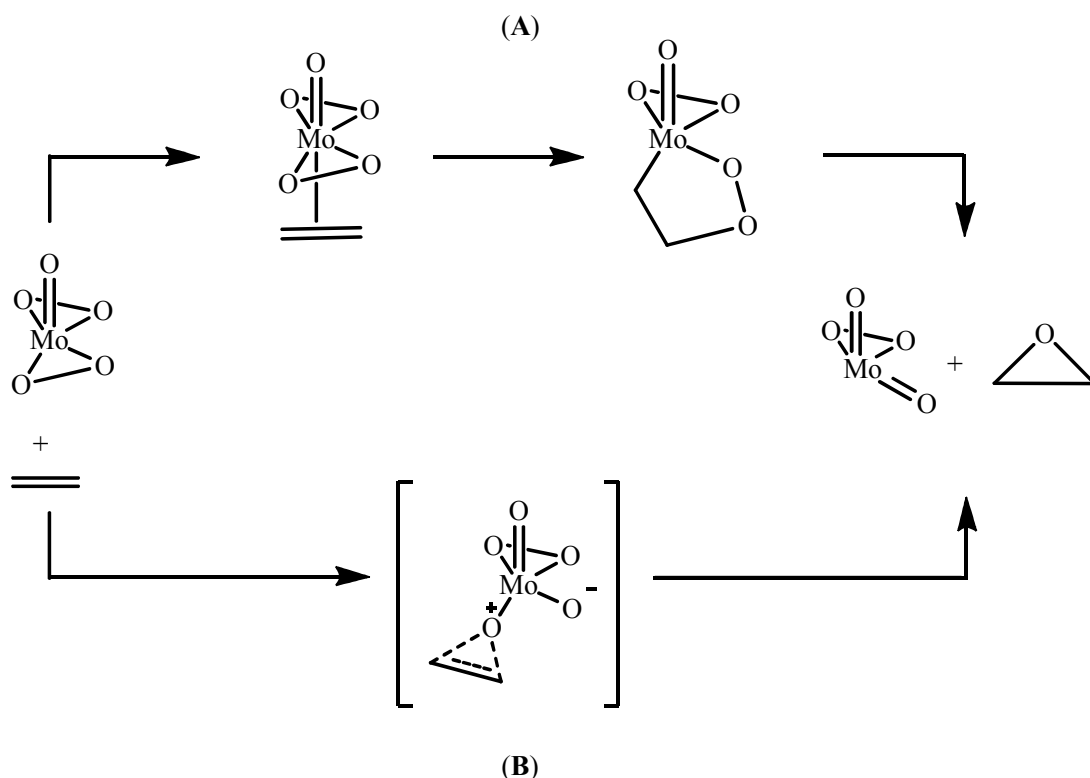


Figura 1.16. Principais mecanismos de reacção para a epoxidação de olefinas propostos por (A) Mimoun[60] e (B) Sharpless.[61]

Mimoun sugere que a reacção procede via coordenação da olefina ao complexo de molibdénio(VI), com formação de um anel de cinco membros (Figura 1.16 (B)). Por sua vez, Sharpless propõe a transferência directa do átomo de oxigénio a partir da formação de um composto intermediário cíclico de três membros (Figura 1.14 (A)).

No início da década de 80, Mimoun assumiu que na presença do oxidante H_2O_2 os dioxocomplexos $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ originavam oxodiperoxos do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}$. Todavia, resultados publicados nas últimas décadas sugerem que o tipo de mecanismo na formação de espécies alquilperoxo varia com o tipo de catalisador e oxidante. As principais teorias sobre este mecanismo reaccional concordam na formação de um peróxido de alquilo de molibdénio(VI) e na transferência do átomo de oxigénio distal do peróxido de alquilo em vez do oxigénio do ligando oxo.

É de salientar que o principal interesse no conhecimento do mecanismo de epoxidação catalítica com o oxidante TBHP advém não só das vantagens que este oxidante oferece, miscível com solventes orgânicos não polares e termicamente estável em soluções orgânicas diluídas, como também por ser o principal agente de oxidação aplicado no

processo industrial ARCO/Halcon. A contribuição do grupo de Thiel[62-65] emergiu com a síntese de novos ligandos quelantes, estruturalmente bem definidos, formando peroxocomplexos estáveis, solúveis e acessíveis ao estudo espectroscópico e cinético. Note-se que as desvantagens dos complexos de Mimoun, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_n$, se deviam à dissociação do ligando orgânico durante a reacção, ou quando coordenados a ligandos bidentados, como o caso da 2,2'-bipiridina, originavam complexos insolúveis, dificultando uma correcta caracterização destes compostos. A novidade dos oxo(diperoxo)complexos com ligandos bidentados, do tipo 2-(1-alkil-3-pirazolil)piridina de cadeia alquilo variável (Figura 1.17)[66] encontra-se na estabilidade coordenativa, na solubilidade em solventes orgânicos e no facto de não sofrerem dissociação sob as condições catalíticas sendo compostos promissores na investigação por espectroscopia do mecanismo da epoxidação catalítica de olefinas.[66]

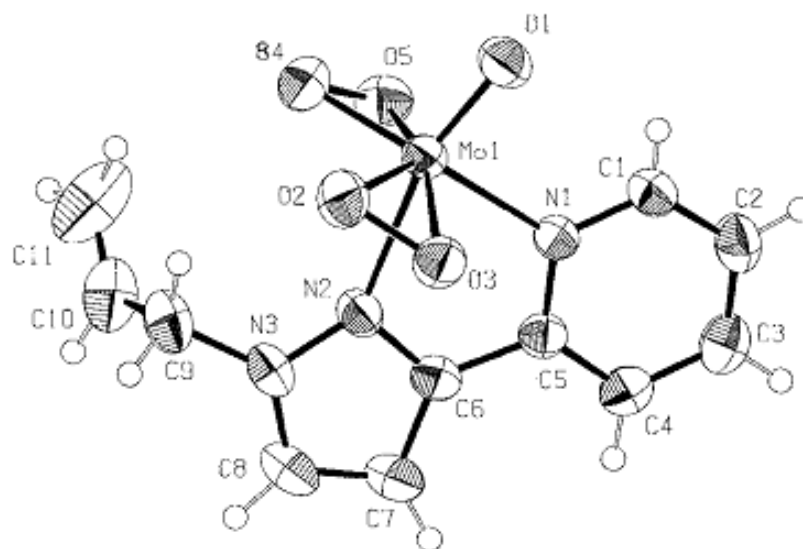


Figura 1.17. Exemplo de uma estrutura cristalina do oxo(diperoxo) $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(2-(1\text{-alilo-3-pirazolil})\text{piridina})$. [66]

Após um trabalho experimental detalhado sobre estudos de transferência de protão e cinéticos, Thiel e colaboradores[67] propuseram um mecanismo reaccional alternativo aos postulados anteriormente, baseando-se na activação dos hidroperóxidos de alquilo, como ilustra a Figura 1.18.

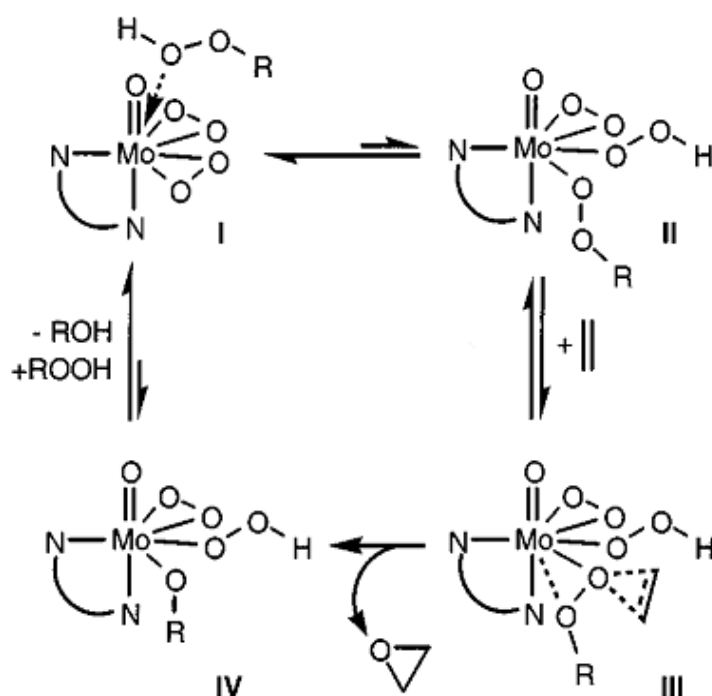


Figura 1.18. Mecanismo proposto por Thiel e colaboradores para a epoxidação de olefinas com oxo(diperoxo)complexos de molibdénio (N-N = ligando bidentado) na presença de oxidantes do tipo hidroperóxidos de alquila.[67]

Assim, a reacção inicia-se com a coordenação do agente oxidante (ROOH) ao molibdénio(VI) (I), com transferência do protão para um dos ligandos peroxo (II) que, por sua vez, é activado para transferência de oxigénio através de uma coordenação do tipo η^2 (III).

A aplicação catalítica deste tipo de compostos à epoxidação de alcenos também tem sido objecto de estudo por parte deste grupo,[66,67] assim como o grupo de di Fúria.[68,69] Uma das observações efectuadas durante o decurso da investigação revelou que a variação do ligando quelante L, neste tipo de complexos, induz modificações químicas importantes na reacção, a coordenação do fragmento $\text{MO}(\text{O}_2)_2$ (M= Mo, W) a um ligando bidentado mostrou ser extremamente útil como catalisador na epoxidação de olefinas[70,71] e na oxidação de álcoois.[72]

1.2.3. Os ciclopentadienilo dioxocomplexos

Na década de 60, foram apresentados pela primeira vez óxidos organometálicos de molibdénio no estado de oxidação elevado +6, tais como o CpMoO_2Cl e o $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ e $\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{Me}_5$) representados, respectivamente, na Figura 1.19.[73-76] A estabilidade do $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ revelou ser superior à do seu análogo CpMoO_2Cl .



Figura 1.19. Exemplos esquemáticos de óxidos organometálicos de molibdénio(VI).

A preparação do óxido $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ baseou-se na oxidação, com oxigénio, do precursor carbonílico $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ em clorofórmio. Trost e Bergman[77] reportaram uma síntese alternativa do $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$, com rendimentos melhorados, partindo do precursor $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ e evitando a utilização de solventes clorados (Figura 1.20).

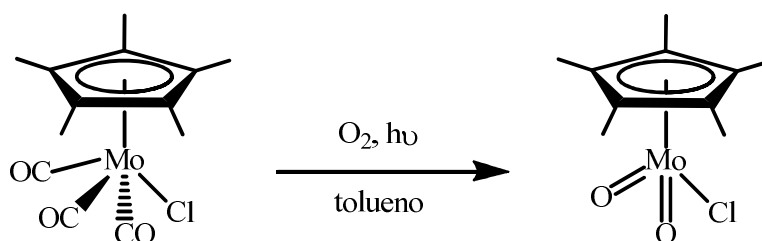


Figura 1.20. Esquema da preparação alternativa do $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ reportada por Trost e Bergman.[77]

No seguimento deste estudo, os autores analisaram as propriedades catalíticas do $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$, na presença de hidroperóxidos de alquilo (p.e., TBHP, cumeno hidroperóxido), na reacção em fase líquida de oxidação de olefinas, tais como, o cicloocteno, o geraniol e o 1,2,4,5-tetrametilciclohexa-1,4-dieno. Todavia, a reacção quando conduzida com H_2O_2 e Ph_3COOH , levou à formação de um complexo do tipo peroxo, o $\text{Cp}^*\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}$ que, ao contrário dos peroxos de Mimoun, se revelou totalmente inactivo. Na ausência de substrato, a reacção do $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ com TBHP originou essa

espécie peroxo e a aplicação directa com a olefina também não formou epóxidos. Contudo, é de realçar que, exceptuando a formação do peroxocomplexo, a integridade do precursor catalítico manteve-se durante a reacção catalítica, não se observando oxidação do ligando Cp^* . A inactividade da espécie $\text{Cp}^*\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}$ foi mais tarde confirmada com testes catalíticos conduzidos com excesso de TBHP na epoxidação de olefinas.[78]

Entre os anos 80 e inícios de 2000, vários grupos focaram as suas linhas de investigação na procura de métodos eficazes na preparação dos organometálicos CpMoO_2Cl e $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$, [79-83] e similares com o ligando Br.[84,85] Adicionalmente, a investigação foi estendida à síntese de uma variedade de complexos do tipo $\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{R}$ [$\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$; $\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$], a partir de precursores de dialquilo nitrosilo $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{NO})\text{R}_2$. [86,87] O tratamento dos complexos $\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{R}$ com H_2O_2 (a 30%), numa mistura de água e éter etílico, levou à formação de peroxocomplexos $\text{Cp}'\text{MoO}(\text{O}_2)\text{R}$. Por outro lado, Hubbard e colaboradores[88] observaram que em condições aeróbias os complexos $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) originavam dioxocomplexos $\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{Cl}$.

Estudos recentes mostraram que os complexos do tipo $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{R}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{CpBz}$; $\text{R} = \text{Cl}$, alquilo, *ansa*-alquilo) são precursores catalíticos efectivos na reacção de epoxidação de olefinas em fase líquida.[89-94] Na presença de TBHP, estes complexos sofrem descarbonilação oxidativa *in situ* originando as espécies de Mo(VI) activas, $\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{R}$, no mesmo oxidante (Figura 1.21).

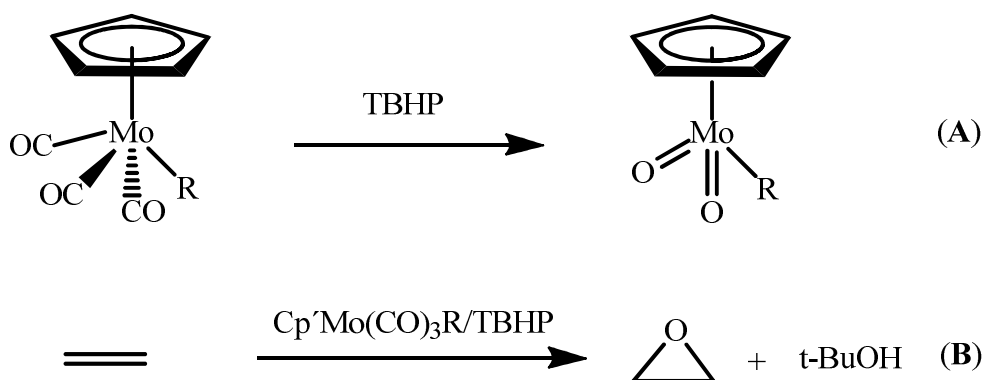


Figura 1.21. (A) Descarbonilação oxidativa do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{R}$ na espécie activa CpMoO_2R na presença de TBHP, (B) reacção geral na epoxidação de olefinas com o precursor carbonílico.

Importa salientar que os complexos carbonílicos são mais estáveis que os correspondentes óxidos e, por conseguinte, mais fáceis de manusear. Os precursores

catalíticos $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ exibiram selectividade na formação de epóxidos (por exemplo, com os substratos *cis*-cicloocteno, estireno e 1-octeno) na presença de TBHP, comparáveis com os complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ou com o catalisador altamente reactivo, metiltioxorénio(VII) (CH_3ReO_3).[95]

Todavia, observou-se que após alguns ciclos catalíticos com este tipo de complexos ocorre perda de actividade catalítica. Esta é, essencialmente, justificada pela formação do *tert*-butanol (produto resultante do consumo de TBHP, Figura 1.19 (B)) que poderá entrar em competição na coordenação ao centro metálico. Contudo, durante a reacção de descarbonilação oxidativa não foi observada clivagem das ligações entre os ligandos Cp^* e R, e o metal. Os estudos nesta área revelaram que a eficiência catalítica destes complexos depende fortemente dos substituintes presentes no anel ciclopentadienilo (Cp^*). Por exemplo, sob condições catalíticas, o complexo CpMoO_2Cl decompõe-se completamente e não se observa qualquer reacção de epoxidação, ao contrário do análogo $(\text{CpBz})\text{MoO}_2\text{Cl}$ que apresenta forte actividade catalítica. Contudo, e apesar dos intensivos estudos, o mecanismo desta reacção catalítica permanece alvo de discussão na comunidade científica.[96-99]

Muito recentemente, Poli[100] publicou um artigo de revisão dedicado a espécies oxo $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{VI})$ em meio aquoso, cuja estabilidade mesmo em condições extremas (p.e., pH elevado) é notável. Todavia, o grupo sugere ser prematuro assumir a completa estabilidade deste catalisador durante a reacção catalítica, pois em determinadas condições experimentais o grupo observou a perda do anel ciclopentadienilo.[101]

1.3. Heterogeneização de catalisadores organometálicos de molibdénio em suportes

As famílias de dioxocomplexos $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}/\text{MoO}_2\text{R}_2\text{L}$ apresentadas mostraram possuir propriedades catalíticas homogéneas com elevada especificidade química na reacção de oxidação catalítica de alcenos, objectivo principal desta dissertação. Contudo, associado a estes sistemas catalíticos existe uma limitação experimental, a separação do catalisador, do produto final pretendido e possíveis produtos secundário no meio reaccional, e sua reutilização sem perda da estabilidade e selectividade. A heterogeneização destes complexos metálicos com propriedades catalíticas ou de

complexos precursores catalíticos em suportes com características específicas como os materiais micro e mesoporosos ou com a utilização de macrociclos como as ciclodextrinas ou até a heterogeneização dos complexos em líquidos iónicos à temperatura ambiente tem sido uma área fortemente explorada. Estes novos sistemas catalíticos heterogéneos, atractivos do ponto de vista económico e ecológico, têm mostrado resultados mais promissores do que os sistemas homogéneos, pois a estrutura porosa do suporte pode impor restrições estereoquímicas aos reagentes/produtos/estados de transição, tornando a reacção catalítica mais selectiva.[102] Por outro lado, importa tomar em consideração que os catalisadores heterogéneos apresentam também algumas desvantagens como, o decréscimo da actividade catalítica devido a um simultâneo problema de acessibilidade e/ou diminuição da quantidade dos centros activos, sendo a lixiviação um dos exemplos desta causa.[103]

1.3.1. Silicatos mesoporosos ordenados

Características gerais

Tomando em consideração o diâmetro do poro da estrutura morfológica, as normas IUPAC dividem os materiais porosos em três classes: materiais microporosos (< 2 nm), mesoporosos (entre 2 a 50 nm) e macroporosos (> 50 nm). Estes têm sido objecto de estudo nas mais diversas áreas científicas, particularmente na catálise heterogénea, uma vez que apresentam propriedades promissoras, quer como catalisadores quer como suportes catalíticos.

Os zeólitos, exemplo mais comum na classe dos materiais microporosos, têm sido explorados como catalisadores heterogéneos de sucesso na indústria petroquímica, devido à sua elevada área superficial, estabilidade hidrotérmica, acidez e distribuição uniforme do tamanho do microporo.[104] Comparativamente com os materiais mesoporosos, os zeólitos apresentam sérias limitações ao nível do tamanho do poro, nomeadamente em sistemas reaccionais de fase líquida. Nestes sistemas, a difusão dos reagentes não ocorre como moléculas isoladas, mas como moléculas solvatadas. Assim, os poros do material devem possuir a dimensão necessária para permitir a difusão do complexo solvente-solvato até ao seu interior, a sua adsorção nos centros activos (efeito do confinamento do

espaço reaccional), a respectiva reacção e subsequente desorção dos produtos e difusão destes até ao meio reaccional. Importa salientar que, para além do tamanho adequado do poro, a escolha do material mesoporoso como suporte de espécies catalíticas activas envolve determinados requisitos, de entre os quais se inclui ser inactivo do ponto de vista catalítico, ter uma distribuição uniforme de poros, uma elevada área superficial e volume do poro, estabilidade química, térmica, hidrotérmica e resistência mecânica.

A forte evolução na área da química dos materiais iniciou-se, no início da década de 90, quando investigadores da Mobil Oil Corporation sintetizaram um silicato mesoporoso ordenado com um arranjo de poros regular, com simetria hexagonal ($P6m$), o qual designaram por MCM-41 (*Mobil Composition of Matter n° 41*). Este silicato destaca-se da sua família, denominada M41S (Figura 1.22), devido ao seu simples método de preparação (que envolve a presença de tensioactivos como agentes directores de estrutura), e dado apresentar uma elevada estabilidade. Desta família fazem também parte os materiais MCM-48 (simetria cúbica, $Ia3d$) e MCM-50 (material lamelar).[105,106]

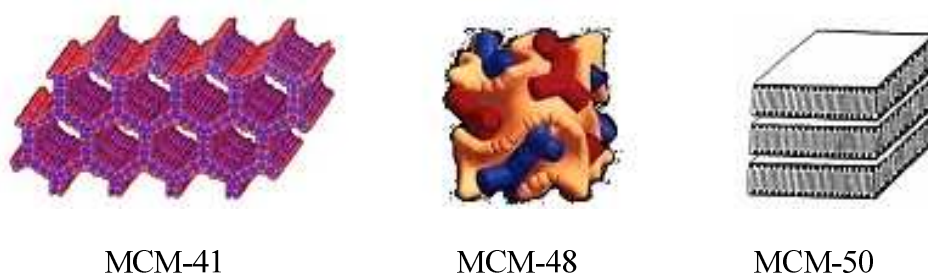


Figura 1.22. Estrutura esquemática da família de materiais mesoporosos M41S.[106]

De um modo geral, estes silicatos possuem uma área específica elevada ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), um arranjo de poros ordenado de diâmetro regular e controlável (entre 2 a 10 nm) e um volume de poro significativo ($\sim 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). As paredes dos canais são constituídas por sílica amorfa que, por sua vez, contém uma elevada concentração de grupos silanol à superfície. A facilidade em modelar a composição, o tamanho e a morfologia do poro neste tipo de materiais, através das condições reacionais utilizadas, despoletou o desenvolvimento de novas metodologias sintéticas. Consequentemente, hoje em dia, o leque de silicatos mesoporosos com estrutura ordenada existentes é bastante alargado, incluindo materiais como os designados por FSM (*Folded Sheet Material*), HMS (*Hexagonal Mesoporous Silica*), PMS (*Periodic Mesoporous Silica*) e SBA (*Santa*

Barbara). Na literatura é possível encontrar um vasto conjunto de publicações que incidem especialmente sobre os diferentes métodos preparativos, modificações morfológicas e caracterização deste tipo de materiais. A versatilidade destes materiais mesoporosos, bem patente nas características descritas, permite-lhes encontrar aplicabilidade nas mais diversas áreas: catálise, estudos teóricos de adsorção a processos de separação, sistemas de transporte e disponibilização de fármacos, ou aplicações ópticas.[107-109] Pelo seu forte contributo para o desenvolvimento na área da catálise heterogénea, será dado especial ênfase a estes materiais.

Modificação química dos sólidos mesoporosos ordenados

A estrutura interna das paredes dos canais dos materiais mesoporosos ordenados encontra-se revestida por grupos siloxano (Si-O-Si) e à superfície existe uma elevada concentração de grupos silanol (Figura 1.23), do tipo geminal (**A**), simples (**B**), e interligados por pontes de hidrogénio (**C**).

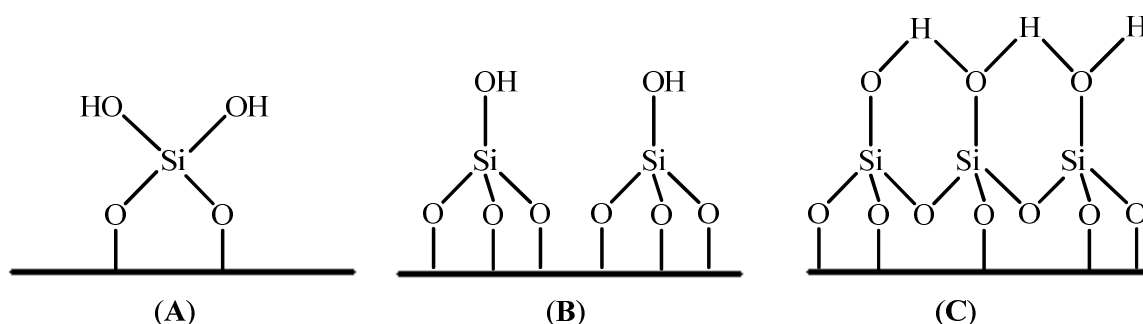


Figura 1.23. Representação esquemática dos grupos silanol, (**A**) do tipo geminal, (**B**) simples, e (**C**) com ligações por pontes de hidrogénio.

A substituição de um átomo de silício no grupo siloxano por um metal de transição ou a inserção de novas funcionalidades na matriz inorgânica, através de reacções entre grupos orgânicos com os grupos hidroxilo, permitem controlar as propriedades texturais (hidrófilas/hidrofóbicas), o tamanho do poro e estabilizar o próprio material às reacções de hidrólise alterando, consequentemente, a reactividade da superfície e as propriedades mecânicas, ópticas e catalíticas iniciais. Assim, a substituição isomórfica dos átomos de silício, como forma de melhorar o potencial catalítico de silicatos, será uma das vias de

estudo não aprofundadas na presente dissertação, para exemplos vejam-se os artigos de Tuel[110] e Gallo *et al.*[111]

A inserção de funcionalidades orgânicas na matriz inorgânica dos materiais mesoporosos através da reacção directa de grupos orgânicos com os grupos nucleófilos presentes na superfície dos canais, com subsequente coordenação de centros catalíticos activos baseados em óxidos de metais de transição, tem sido uma linha de investigação fortemente conduzida na procura de novos catalisadores heterogêneos. Sucintamente, existem dois métodos para a preparação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. O método da síntese indirecta que envolve a modificação do material mesoporoso após a sua preparação (Figura 1.24).

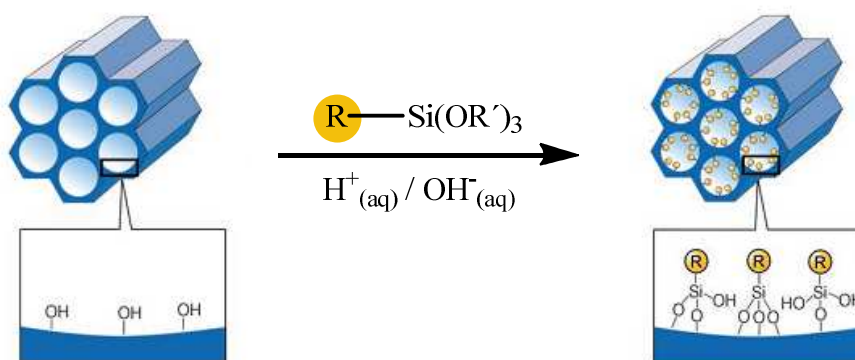


Figura 1.24. Esquema representativo do método de modificação química de silicatos mesoporosos por síntese indirecta.[112]

Este processo é levado a cabo por reacção de organossilanos do tipo $(R'O)_3SiR$, ou clorossilanos $ClSiR_3$ ou silazanos $HN(SiR_3)_3$ com os grupos silanol reactivos, simples e geminais, livres na superfície dos canais. O grupo R define o grupo orgânico que se pretende ligar na matriz inorgânica. Dependendo do seu volume e da taxa de ocupação nos canais, a porosidade do material pode diminuir, mas importa salientar que a estrutura e a estabilidade hidrotérmica do material quimicamente modificado são preservadas. Por outro lado, este método tem como desvantagem o difícil controlo da percentagem de grupos orgânicos distribuídos ao longo da superfície dos canais (em casos extremos podem ficar retidos na entrada dos poros), assim como a não uniformidade da sua distribuição.

No método da co-condensação (ou da síntese directa), os grupos funcionais trialcoxiorganossilanos terminais do tipo $(R'O)_3SiR$ reagem directamente com a fonte de sílica, tetraalcoxissilanos $[(RO)_4Si]$ (TEOS ou TMOS), na presença de agentes directores de estrutura (Figura 1.25).

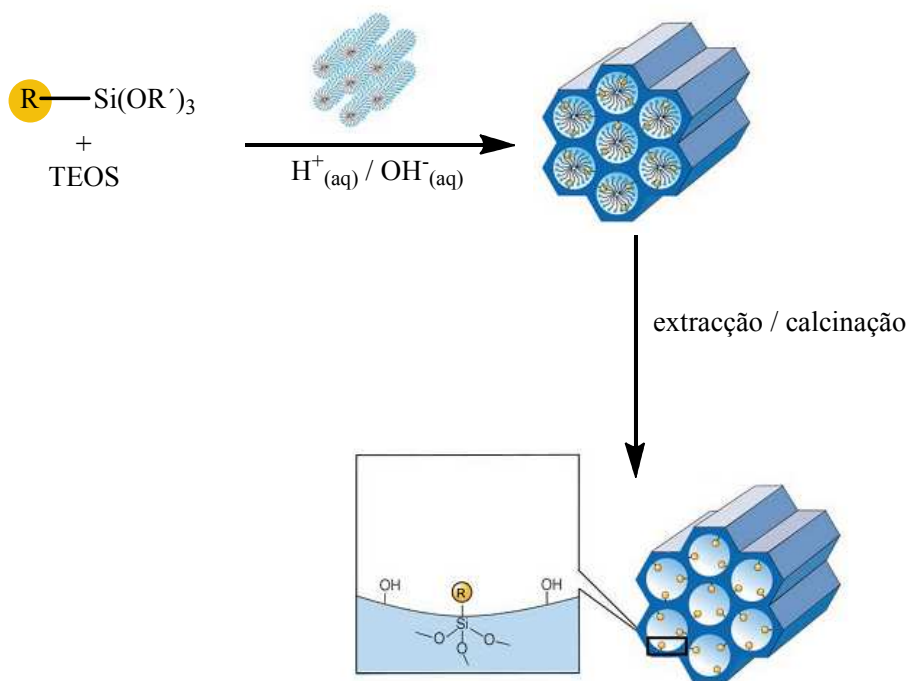


Figura 1.25. Esquema representativo do método de modificação química de silicatos mesoporosos por co-condensação.[112]

Deste modo, os materiais formados contêm as espécies orgânicas ligadas covalentemente e dirigidas para o lado externo da parede dos canais. Em comparação com o método de síntese indirecto, as vantagens deste procedimento envolvem a ausência de problemas a nível de bloqueio dos poros, e uma distribuição homogénea na superfície dos canais dos grupos orgânicos. Todavia, ocorre uma perda significativa da ordem estrutural dos mesoporos, devido ao aumento da concentração dos grupos trialcoxiorganossilanos.

Uma das áreas científicas mais activas nos últimos anos foca-se na modificação química dos silicatos mesoporosos ordenados, cujo objectivo se prende com a procura de novos materiais com propriedades superiores às dos silicatos puro (Si-O) e com a adição de novas e melhoradas funcionalidades com propriedades catalíticas para reacções orgânicas (neste caso a reacção de oxidação catalítica de alcenos), usando para o efeito, metais de transição como o crómio, cobre, manganês, níquel, molibdénio, entre outros.[112-121]

Aplicação na reacção de epoxidação

Relativamente à reacção de epoxidação de alcenos, o grupo de Thiel[122,123] tem dedicado parte do seu trabalho à modificação química de sílicas com o ligando quelante (3-trimetoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida. Após subsequente complexação com o diperoxo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$, as amostras sólidas mostraram possuir actividade catalítica na epoxidação do *cis*-cicloocteno, usando TBHP como oxidante, e excelente estabilidade quanto ao efeito de lixiviação.

Nos últimos anos, o nosso grupo[124-126] envolveu-se na modificação química, nomeadamente, dos silicatos MCM-41 e MCM-48 usando o método de síntese indirecta. Deste modo, os novos materiais foram preparados com os dioxocomplexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{THF}, \text{DMF}$) através da libertação do haleto de hidrogénio, HX , atingindo percentagens de molibdénio na ordem dos 0.5 a 1.0 %. Observou-se também que os materiais modificados catalisavam eficientemente a reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP. Por exemplo, o material MCM-41- $\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{THF})_2$ (Figura 1.26) ao final de 2 horas, atinge uma conversão no epóxido de 31%, com 100% de selectividade, contrastando com o material MCM-41 modificado com o análogo dioxocomplexo de bromo que, nas mesmas condições catalíticas, apresentou uma reactividade mais lenta e menos selectiva (conversão de apenas 17% com 56% de selectividade). Esta diferença de actividade já tinha sido observada entre dioxocomplexos de molibdénio(VI) análogos, em condições homogéneas.

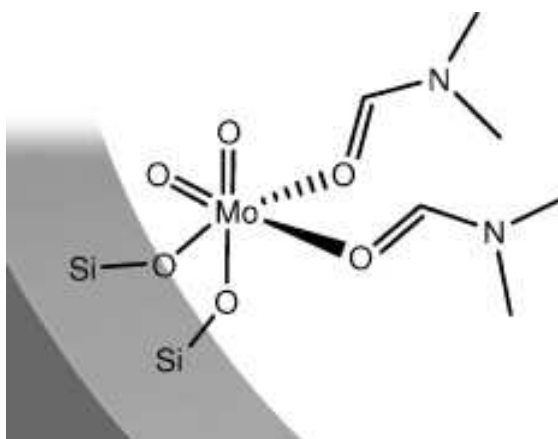


Figura 1.26. Esquema representativo das espécies díoxo de Mo ligadas covalentemente aos grupos silanol do MCM-41.[126]

Outra estratégia para a inserção de dioxocomplexos metálicos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ nos materiais mesoporosos foi testada através da sua coordenação a um grupo espaçador (R), normalmente com propriedades quelantes, como é o caso do ligando monodentado nitrilo $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ [127] e dos ligandos bidentados bipyridina,[128] 1,4-diazabutadieno[129,130] e pirazolilpiridina,[131] que se encontra ligado covalentemente aos grupos nucleófilos na superfície do material. De um modo geral, os catalisadores com o ligando nitrilo e bipyridina mostraram lixiviação do molibdénio, levando a uma perda quase total de actividade no segundo ciclo catalítico. Com o ligando 1,4-diazabutadieno, os resultados foram melhores, embora uma significativa diminuição da actividade catalítica do primeiro para o segundo ciclo tenha sido também observada.

Com o intuito de aumentar a estabilidade e reciclagem de oxocomplexos de molibdénio contendo o ligando ciclopentadienilo, Abrantes *et al.*[132] e Kühn[133,134] apresentaram trabalhos paralelos de heterogeneização desse complexo no silicato MCM-41. Ambos obtiveram um catalisador heterogéneo com bom desempenho catalítico, exibindo 100% de conversão e de selectividade na epoxidação do *cis*-cicloocteno.

Como se constatou, a modificação dos grupos nucleófilos é relativamente acessível mas apresenta a desvantagem de render baixa percentagem de funcionalidades orgânicas ligadas à matriz, devido à limitação criada pela distribuição dos grupos silanol reactivos e uma lenta difusão nos canais mesoporosos. Assim, a recente descoberta de um outro tipo de materiais híbridos orgânicos–inorgânicos, denominados PMOs, trouxe uma nova linha de investigação na área da química dos materiais, abrindo mais o leque na escolha de novos materiais com potenciais aplicações catalíticas.

1.3.2. Organossílicas mesoporosas ordenadas (PMOs – “periodic mesoporous organosílicas”)

A mais recente classe de materiais híbridos orgânicos–inorgânicos data de 1999, e designa-se por organossílicas mesoporosas ordenadas (PMOs).[135-137] A principal diferença entre estes e os silicatos descritos anteriormente reside na integração e distribuição uniforme na rede tridimensional da parede dos poros de grupos orgânicos que fazem ponte entre os centros de silício, conferindo novas funções químicas e propriedades mecânicas aos materiais.[138,139]

Preparação dos PMOs

A síntese dos PMOs envolve reacções de hidrólise e de condensação entre precursores trialcoxiorganossilanos, de fórmula geral $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$, na presença de água e de um agente director de estrutura (tensioactivo), nomeadamente sais de cloro ou bromo de compostos de cadeia longa alquiltrimetilamónio, ou os correspondentes sais de alquilpiridina (brometo ou cloreto de hexadeciltrimetilamónio (CTAB/CTAC), brometo ou cloreto de octadeciltrimetilamónio (OTAB/OTAC), brometo ou cloreto de hexadecilpiridina (CPB/CPC)), ou triblocos micelares de co-polímeros. A Figura 1.27 ilustra o método geral de preparação dos PMOs.

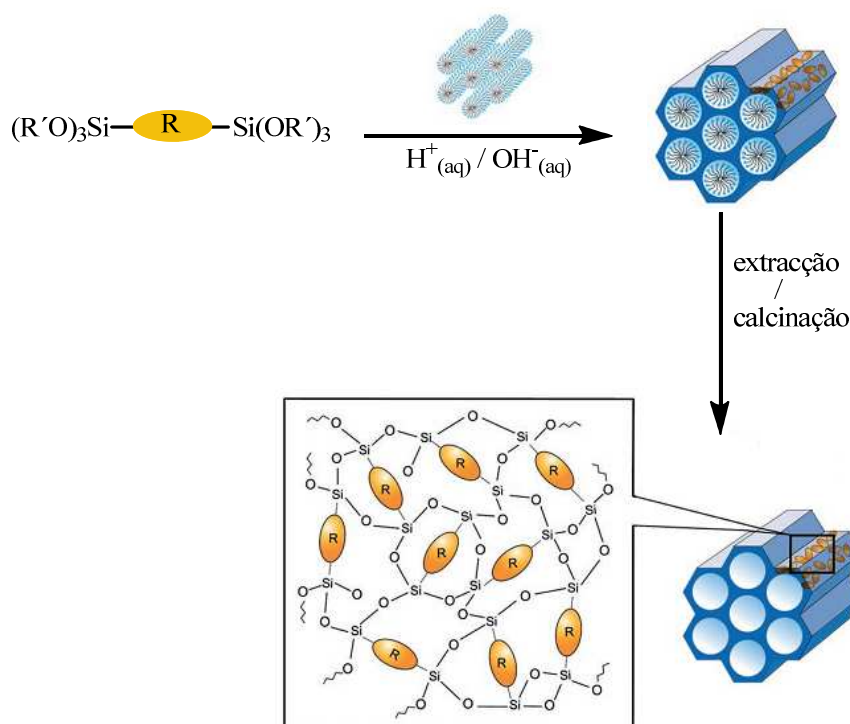


Figura 1.27. Esquema representativo do método de preparação de PMOs com paredes amorfas.[112]

Dependendo das condições reaccionais (temperatura, concentração, solvente, pH, entre outros) e da presença dos precursores organossilanos, os agentes tensioactivos tendem a formar agregados com uma fase liotrópica líquida cristalina onde ocorrem as reacções de hidrólise e condensação que dão origem aos materiais híbridos ordenados.

Após a extracção do tensioactivo, os poros do material, de tamanho e formato uniformes, ficam acessíveis.

Características gerais dos PMOs

As primeiras descrições sobre o método de preparação e caracterização dos PMOs surgiram, como já foi referido, no ano de 1999, por três grupos científicos independentes. Inagaki e colaboradores[140,141] prepararam um PMO usando o precursor organosilano 1,2-bis(trimetoxissilil)etano (BTME) em condições básicas, na presença do tensioactivo cloreto de octadeciltrimetilamónio (OTAC). Obtiveram dois tipos de materiais com simetria hexagonal, um com um arranjo bidimensional de poros (2D) e o outro tridimensional (3D). Esta diferença surgiu em função da razão entre os componentes utilizados na mistura reaccional. A caracterização destes materiais revelou que ambos apresentavam uma área específica elevada ($750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para 2D e $1170 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para 3D), e um diâmetro de poro de 3.1 e 2.7 nm para 2D e 3D, respectivamente. A análise por espectroscopia de ^{29}Si NMR MAS (MAS, rotação pelo ângulo mágico) mostrou que a ligação Si-C não quebrou durante o método de síntese. Por sua vez, a análise termogravimétrica mostrou que a decomposição de ambos os materiais inicia-se acima dos 400°C . O grupo de Ozin[136] utilizou como R' um grupo insaturado, o 1,2-bis(trietoxissilil)eteno (BTEE), também em condições básicas, mas na presença de outro agente de estrutura, o brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB). Obtiveram um material com um sistema ordenado 2D hexagonal, com uma área específica de $640 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e um diâmetro de poro de 3.9 nm. Partindo do mesmo precursor organosilano (BTEE), agente estruturante e usando condições reaccionais similares, Stein e colaboradores[137] obtiveram também um PMO com o grupo eteno em ponte, embora com a particularidade de exibir uma área específica de $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, quase o dobro da área do material descrito por Ozin, mas de estrutura menos ordenada. Os estudos efectuados por microscopia electrónica de transmissão (TEM) sugeriram um sistema de poro do tipo “wormlike” com diâmetro entre 2.2 e 2.4 nm. Estudos conduzidos por este grupo envolveram a reacção do grupo eteno em ponte, no PMO-eteno, com bromo, concluindo que a ligação dupla se encontra reactiva nas paredes dos poros do material estando acessível para posterior modificação e sem consequente destruição da estrutura do material.

Novas estratégias de síntese foram fomentadas e estudos conduzidos no sentido de incorporar diversos precursores trialcoxiorganossilanos na estrutura dos PMOs, com tensioactivos compatíveis, assim como modelar o tamanho do poro e averiguar a integridade da ligação Si-C sob as diversas condições reaccionais. A Figura 1.28 mostra alguns exemplos de precursores di-sililados, desde cadeias simples de alcanos a grupos insaturados ou aromáticos, que têm sido estudados para incorporar grupos orgânicos nas paredes dos canais dos PMOs.[140]

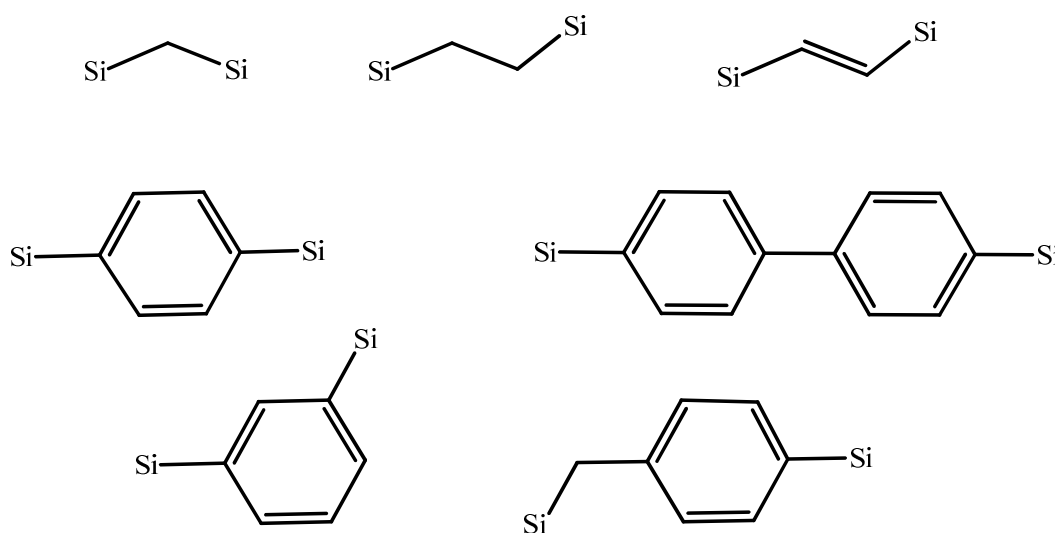


Figura 1.28. Exemplos de estruturas de precursores trialcoxiorganossilanos utilizados como pontes orgânicas nos materiais PMOs.[140] Para facilitar a apresentação dos precursores os grupos silanóis não são apresentados, sendo a sua escrita genérica: $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$.

A combinação entre os grupos inorgânicos e os grupos orgânicos proporciona uma estrutura única nas paredes dos PMOs, conferindo-lhes propriedades ímpares. As vantagens destes materiais sobre silicatos mesoporosos incluem a elevada percentagem (100%) de fragmentos orgânicos integrados, distribuídos homogeneamente na parede dos canais, e a ausência de bloqueio à entrada dos poros e ao longo dos canais. A reactividade que certos grupos orgânicos demonstraram, permite modificar por métodos pós-sintéticos propriedades texturais dos materiais. Assim, os PMOs representam um avanço na área da química dos materiais com aplicações como suportes para catálise heterogénea, materiais optoelectrónicos, sensores químicos, nanoreactores, entre outras.

Importa salientar que as paredes dos poros da maioria destes materiais apresenta estrutura amorfa, ou seja, os grupos orgânicos encontram-se dispostos aleatoriamente ao longo da estrutura, como se observa na Figura 1.27. Todavia, em casos específicos, em que se usa como ponte grupos orgânicos (R) como o benzeno,[142,143] bifenilo,[144] etileno,[145,146] $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}$,[147] ou 2,6-naftileno,[148] a auto-organização dos precursores orgânicos di-sililados na presença de agentes estruturantes tem sido explorada com vista à preparação de PMOs com os grupos orgânicos presentes na parede dos poros ordenados à escala molecular (Figura 1.29).

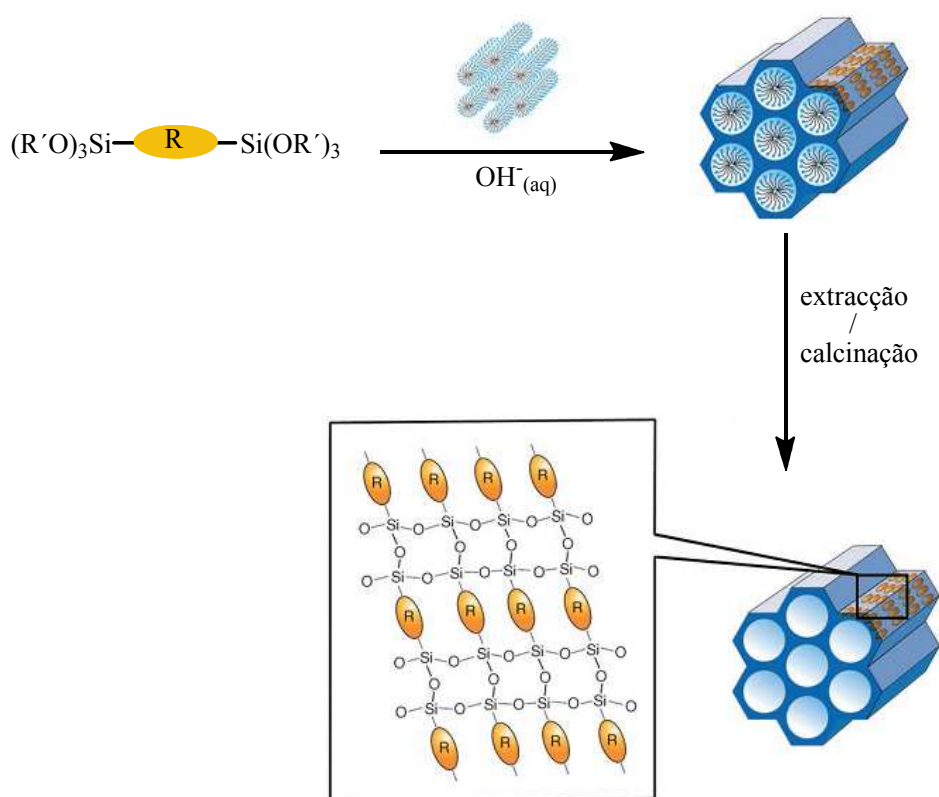


Figura 1.29. Esquema representativo do método de preparação de PMOs com as paredes dos poros quase cristalinas.[112]

Em 2002, Inagaki e colaboradores[142] publicaram o primeiro PMO com estrutura mesoporosa hexagonal ordenada, e com as paredes dos poros quase cristalinas, o material híbrido de benzeno-silica (PMO-ph), Figura 1.30. A sua preparação envolveu a utilização do 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno (BTEB) e cloreto de octadeciltrimetilamónio, como precursor organossilano e agente director de estrutura, respectivamente, em meio básico. O

difractograma de raios-X de pós do PMO-ph mostrou as reflexões características da fase 2D hexagonal ($p6mm$), altamente ordenada, assim como quatro reflexões a ângulos de 2θ de longo alcance ($2\theta > 10^\circ$) que revelam a existência de periodicidade à escala molecular. A organização do tipo quase cristalina dos grupos orgânicos na parede dos poros foi corroborada por microscopia de alta-resolução HR-TEM, que confirmou o espaçamento regular de 7.6 \AA ao longo do eixo dos poros. A área específica elevada ($818 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), a dimensão do poro (3.8 nm), a elevada estabilidade térmica (decomposição *ca.* 500°C) e as camadas hidrófilas de sílica e hidrofóbicas do anel benzénico alternadas periodicamente são algumas das características deste material. Estas tornam o PMO-ph atractivo e promissor para diversas aplicações, como catalíticas ou optoelectrónicas, uma vez que o suporte pode organizar espacialmente espécies hóspedes ao longo da superfície da parede, induzindo consequentemente alterações no seu comportamento.[149]

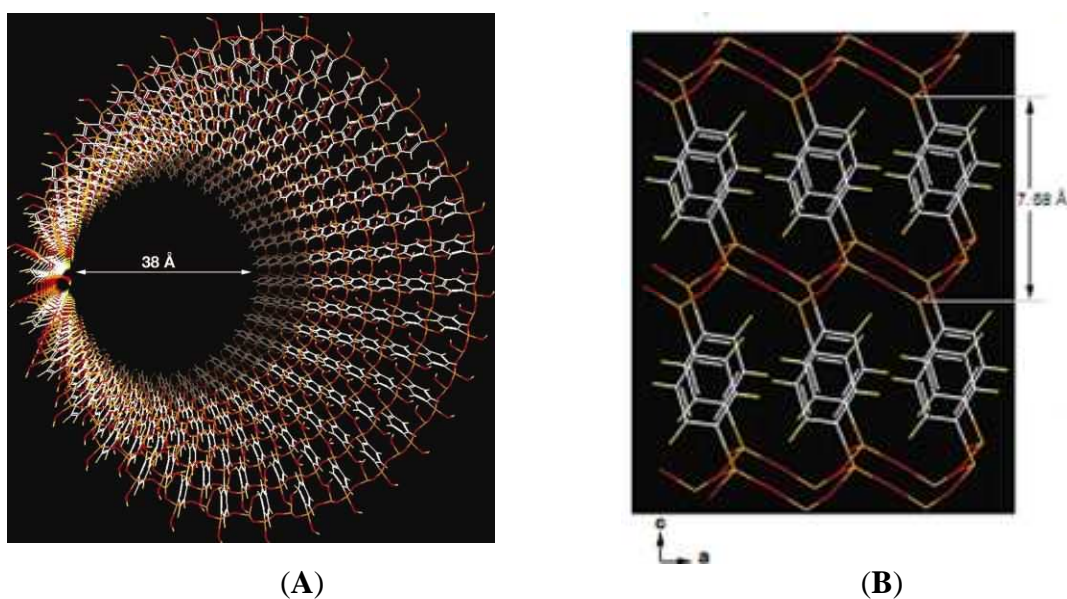


Figura 1.30. (A) Modelo da superfície dos poros do material mesoporoso híbrido benzeno-sílica. Os anéis encontram-se alinhados em círculo à volta do poro, fixados nas posições C1 e C4 por cadeias de silicatos (Si-O). (B) Modelo estrutural do PMO-ph, com as camadas $\text{SiO}_{1.5}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SiO}_{1.5}$. [142]

Este material apresenta também a particularidade de manter a sua periodicidade (cristalinidade) nas paredes, por controlo do seu diâmetro do poro, entre 2.3 e 2.9 nm, através da variação do tamanho da cadeia hidrocarbonada (C_{14} a C_{18}) do tensoactivo haleto de trimetilamónio.[150]

Aplicação dos PMOs em catálise

Poucos são os estudos descritos na literatura que envolvem a aplicação de PMOs na área da catálise. Como exemplos, podem citar-se os testes de brominação efectuados em etileno e divinilbenzeno-sílica mesoporoso PMOs que mostraram que mais de 35% dos grupos orgânicos se encontravam acessíveis para sofrerem modificação química.[146,148] O grupo de Inagaki tem descrito PMOs modificados com grupos sulfónicos, com vista à sua aplicação em catálise ácida para reacções de esterificação.[151-153] Um exemplo de um trabalho deste mesmo grupo envolveu a reacção de aminas com os grupos benzeno em ponte no material quase cristalino PMO-ph, obtendo-se cerca de 28% de conversão dos anéis aromáticos e preservando a estrutura meso-molecular e periodicidade do suporte de partida, como ilustra a Figura 1.31, e cujo desempenho catalítico do material foi testado na reacção de condensação de Knöevenagel.[154]

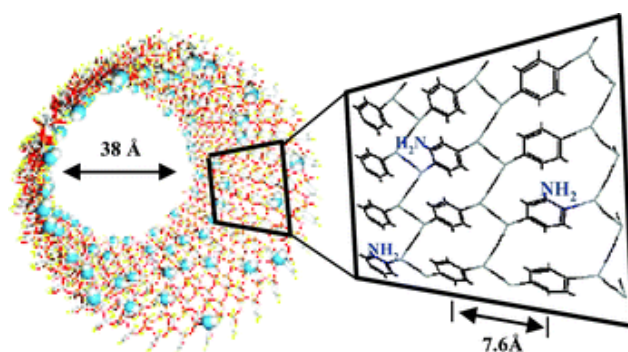


Figura 1.31. Exemplo de um modelo estrutural das paredes dos poros do material híbrido PMO-ph quimicamente modificado com grupos amina.[154]

Dufaud *et al.* desenvolveram um protocolo sintético que permitiu incorporar um complexo de ródio, a partir do precursor poliorganossilano(fosfina) de ródio, nas paredes de um material do tipo PMO, constatando que o centro metálico continuava acessível para sofrer reacções químicas catalíticas.[155] Singh *et al.* dispersaram espécies de crómio no PMO com o grupo etano em ponte, e o material resultante apresentou actividade catalítica para a reacção do ciclohexano, exibindo elevada selectividade para a ciclohexanona, especialmente com o oxidante TBHP, mostrando-se inclusivamente superior ao catalisador tradicional Cr-MCM-41.[156] Kamegawa *et al.*[157,158] descreveram a incorporação de

complexos arenotricarbonílicos $[-C_6H_4M(CO)_3-]$, $M = Cr, Mo$, por deposição química de vapor do $Cr(CO)_6$ ou $Mo(CO)_6$ no PMO-ph de paredes cristalinas, obtendo 15% de conversão dos grupos aromáticos, mas não foram reportados dados catalíticos.

1.3.3. Ciclodextrinas

Ao contrário dos sólidos descritos, as ciclodextrinas são estruturas supramoleculares exclusivamente orgânicas cuja capacidade de formar novos ambientes para complexos com metais de transição as tornam uma alternativa atractiva para aplicações tecnológicas.

Estrutura e propriedades das ciclodextrinas

As ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos constituídos por unidades de glucopirranose interligadas por ligações glicosídicas α -(1,4). As ciclodextrinas nativas, designadas por α -, β -, e γ -CD são constituídas, respectivamente, por seis, sete e oito unidades de glicose (Figura 1.32 (A)), e formam-se espontaneamente na natureza a partir da conversão enzimática do amido.

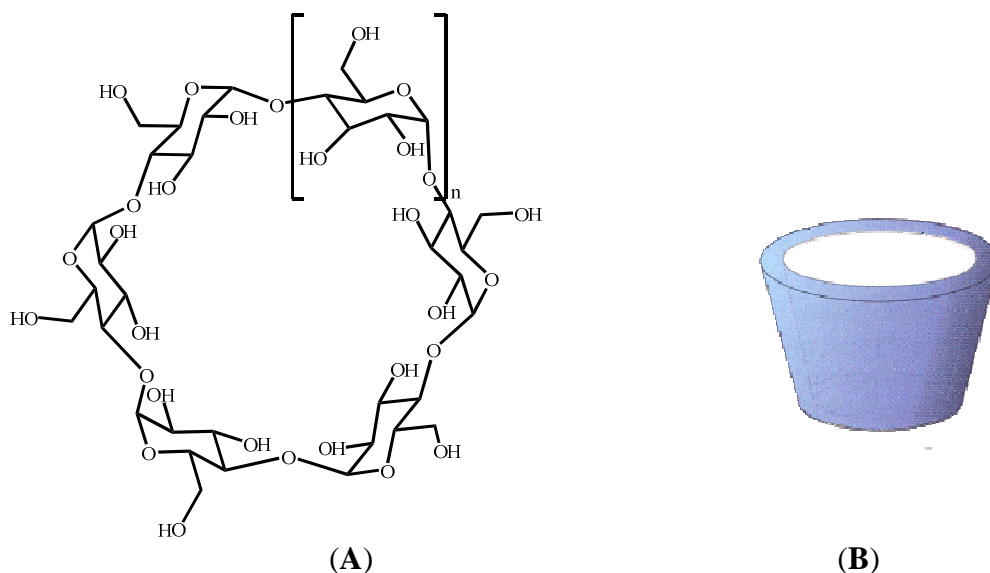


Figura 1.32. (A) Estrutura geral das ciclodextrinas nativas: α -, β -, e γ -CD definidas quando n é 1, 2 e 3, respectivamente, e (B) vista lateral da CD (forma de cone truncado).

Hoje em dia, estas ciclodextrinas, assim como as ciclodextrinas semi-sintéticas (sendo as mais comuns as ciclodextrinas beta metiladas DIMEB (dimetil- β -CD ou heptakis-(2,6-di-*O*-metil)) e TRIMEB (trimetil- β -CD ou heptakis-(2,3,6-di-*O*-metil))) são obtidas industrialmente e em larga escala como substâncias cristalinas com um elevado grau de pureza.[159]

A estrutura em forma de cone truncado das ciclodextrinas, com uma cavidade central deve-se à conformação em cadeira do grupo glicose, cujos grupos hidroxilos se encontram orientados para o exterior da molécula. Assim, os grupos hidroxilo secundários estão localizados para a parte larga do cone, enquanto os grupos hidroxilo primários estão direccionados para a parte estreita. A natureza hidrófila das ciclodextrinas deriva, assim, da presença destes grupos, tornando-as solúveis em água. Cada ciclodextrina nativa apresenta um valor de solubilidade que difere com o número de pontes de hidrogénio intramoleculares. Por outro lado, a natureza hidrofóbica da cavidade resulta do ambiente apolar, derivado dos anéis e dos átomos de oxigénio do grupo glicose. O diâmetro da cavidade depende do número de unidades de glicose que constituem a ciclodextrina (Tabela 1.3).[159]

Tabela 1.3. Algumas características das ciclodextrinas nativas.[159]

	α -CD	β -CD	γ -CD
Unidades de glicose	6	7	8
Massa Molecular, g mol ⁻¹	972	1135	1297
Diâmetro da cavidade, Å	4.7-5.3	6.0–6.5	7.5–8.3
Profundidade da cavidade, Å	7.9	7.9	7.9
Volume da cavidade, Å ³	174	262	427
Solubilidade em água,	14.5	1.85	23.2

As propriedades únicas das ciclodextrinas derivam do seu carácter solúvel e do ambiente hidrofóbico da sua cavidade, que permite acomodar diversas moléculas orgânicas e organometálicas resultando em complexos de inclusão. Estes podem encontrar aplicabilidade na indústria farmacêutica (como transportadores de fármacos), cosmética (na remoção de odores), alimentar (para disfarçar o sabor) e química (em colunas de cromatografia para separação de enantiómeros).

Complexos de inclusão

A encapsulação de várias moléculas hóspede, desde compostos orgânicos a iões inorgânicos ou complexos organometálicos, na cavidade hidrofóbica ocorre através de interacções, do tipo hidrofóbicas, forças de Van der Waals e ligações de hidrogénio, entre o hospedeiro (a CD) e o hóspede.[160,161]. Assim, o mecanismo de formação dos complexos de inclusão, quer em fase sólida quer em solução aquosa, implica uma aproximação e interacção ao nível molecular entre o hóspede e a CD, com substituição das moléculas de água presentes na cavidade. Um dos critérios essenciais para ocorrer inclusão reside na compatibilidade entre o tamanho e a geometria da molécula com a dimensão da cavidade da CD, para que haja o melhor preenchimento possível do espaço (parcial ou total). Normalmente, a estequiometria entre a CD e o hóspede é de 1:1 (Figura 1.33). Contudo, razões de 1:2, 2:1 e 2:2 também se encontram reportadas na literatura.[162]

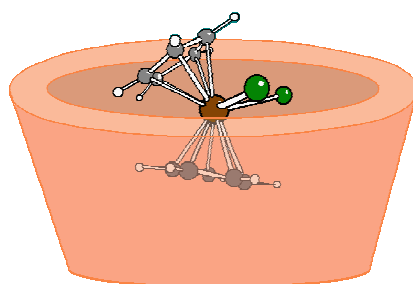


Figura 1.33. Exemplo de um composto de inclusão com estequiometria 1:1, β -CD·Cp₂MoCl₂. [163]

A polaridade e a solubilidade tanto do hóspede como do hospedeiro são também factores a tomar em consideração na preparação do complexo de inclusão em solução. Ou seja, se o hóspede for solúvel em água, é adicionado a uma solução aquosa de ciclodextrina; se for insolúvel, terá de ser dissolvido num solvente orgânico (éter, diclorometano, etc.), e em seguida esta fase é agitada com uma solução aquosa de ciclodextrina, formando-se o composto de inclusão na interface.

Uma forma de aumentar a solubilidade das ciclodextrinas nativas consiste na substituição dos grupos hidroxilo por grupos metoxilo. Quanto maior o grau de metilação mais solúvel se torna a ciclodextrina. As principais β -ciclodextrinas metiladas são a DIMEB e a TRIMEB, como já foi mencionado. A DIMEB é obtida através da metilação

selectiva de todos os C₂ secundários e todos os grupos hidroxilo dos C₆ primários, enquanto que, os hidroxilos C₃ permanecem inalterados. Por sua vez, na TRIMEB todos os carbonos se encontram substituídos pelo grupo metilo. Logo, a solubilidade desta é superior à da DIMEB, bem como das ciclodextrinas nativas.

É de salientar que o processo de inclusão poderá modificar as propriedades e a reactividade da molécula hóspede. Em muitos casos a reactividade desta diminui, o que significa um aumento da sua estabilidade. Noutros casos a CD pode comportar-se como uma enzima artificial, acelerando várias reacções e modificando o percurso da reacção química. Por outro lado, a acção solubilizante da CD implica um aumento de solubilidade da molécula apolar, nomeadamente, em meios aquosos.

Na literatura encontram-se descritos, entre outros, estudos sobre a encapsulação de compostos orgânicos relativamente simples (alcanos e alcenos) na TRIMEB,[164] de moléculas orgânicas com propriedades terapêuticas (por ex., ibuprofeno) na β -CD,[165] ou, como ilustrado na Figura 1.34, de complexos com propriedades fotoiniciadoras para a polimerização de epóxidos, como por exemplo, o [CpFeBz]PF₆ na α -CD, com a estequiometria 2:1.[166]

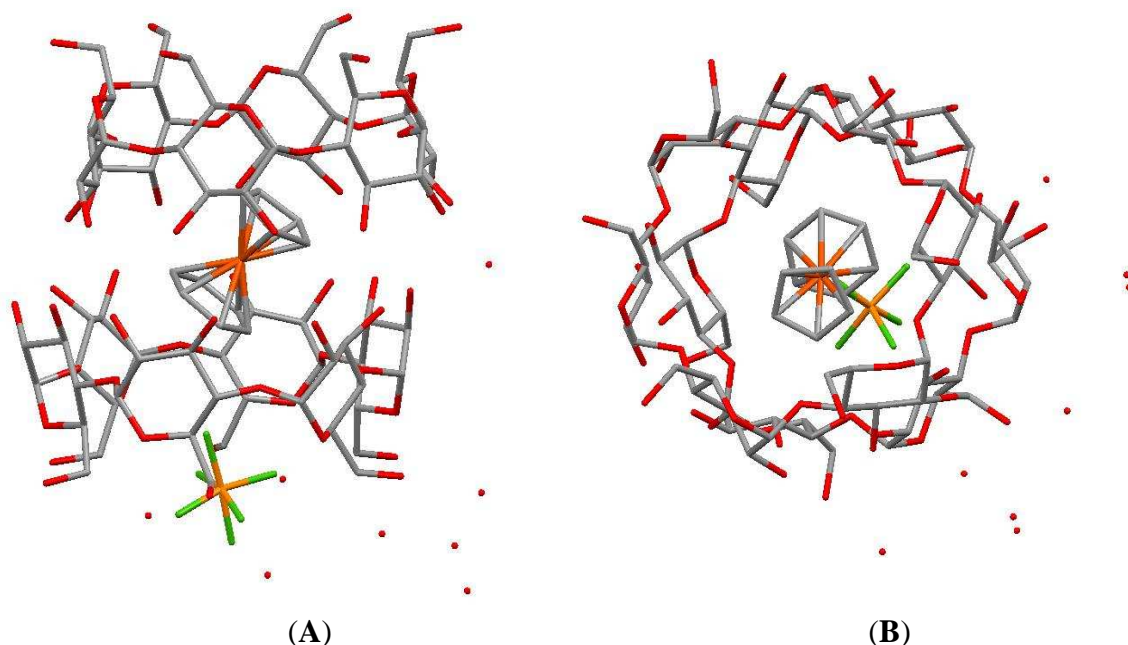


Figura 1.34. Composto de inclusão [CpFeBz]PF₆-2 α -CD visto (A) lateralmente e (B) de topo.[166]

Compostos organometálicos com propriedades anti-tumorais como, por exemplo, complexos sandwich de ferro,[166-170] de molibdénio,[163,171-174] de titânio[175] e de vanádio[176,179,180] têm sido extensamente estudados como hóspedes para inclusão em diversas ciclodextrinas. Os complexos de inclusão resultantes foram testados como potenciais alternativas à cisplatina, fármaco usado no tratamento do cancro mas que apresenta severos efeitos secundários.

O estudo de complexos de inclusão envolvendo catalisadores é uma área relativamente pouco explorada. Esta abordagem alternativa, na área da catálise heterogénea, tem como principal objectivo melhorar a actividade, a selectividade e a reciclabilidade desses compostos, bem como torná-los activos em condições ecologicamente sustentáveis, ou seja, aplicações catalíticas em condições aquosas. Neste seguimento, foi encapsulado o precursor catalítico para a epoxidação de alcenos, $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ na ciclodextrina- β . Embora a actividade do complexo de inclusão resultante ter sido similar à do complexo em condições homogéneas, a reciclagem foi facilitada.[177] A inclusão de uma fosfina modificada na ciclodextrina- β com posterior complexação a espécies de paládio levou à obtenção de um complexo de inclusão com actividade hidrolítica em água, com ésteres insolúveis em água.[178] Complexos de inclusão de *cis*-dioxocomplexos de vanádio na α - e na β -CD, com estequiometrias 1:2 e 1:1, respectivamente, foram testados na oxidação do tioanisole, com H_2O_2 numa mistura de água e etanol, em condições neutras e ácidas, revelando actividade catalítica apenas em meio ácido.[179,180]

A preparação de catalisadores com propriedades heterogéneas por modificação química da ciclodextrina é uma outra linha de investigação muito em voga no meio científico. Apenas a título de exemplo, ciclodextrinas- β modificadas com catalisadores de molibdénio e cobre exibiram bons resultados na oxidação assimétrica em soluções aquosas de sulfuretos aromáticos usando H_2O_2 , como oxidante.[181]

1.4. Linhas orientadoras do trabalho

A presente dissertação tem como objectivo principal contribuir para um aumento do conhecimento e compreensão das propriedades catalíticas de sistemas baseados em metais de transição com estado de oxidação elevado. Dada a diversidade de complexos

organometálicos descritos na literatura com potenciais propriedades catalíticas na reacção de olefinas em fase líquida, quer em fase homogénea quer em fase heterogénea, foram escolhidas para o estudo em questão os metais de transição molibdénio e crómio e ligandos orgânicos que mostraram os melhores resultados catalíticos até à data. Contudo, a procura de sistemas catalíticos que reúnam as condições e características essenciais para serem utilizados comercialmente neste tipo de reacção ainda se encontra numa fase jovial. Ou seja, o desenvolvimento nesta área ainda passa essencialmente pela procura do design elegante de ligandos orgânicos que combinados com centros metálicos apresentem características físico-químicas que os tornem alvos preferenciais para a sua utilização a nível comercial.

Tomando em conta estas considerações o trabalho desenvolvido englobou a síntese e a caracterização de novos complexos organometálicos, tendo como referência a típica síntese de *cis*-dioxocomplexos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}$. No Capítulo 2 focar-se-á a preparação de complexos com o ligando pirazolilpiridina, $\text{MoO}_2\text{X}_2(2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina})$ ($\text{X} = \text{Cl}$, OSiPh_3). Diversas tentativas de recristalização do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina})$ levaram à obtenção de cristais, cuja análise por difracção de raios-X de cristal único revelaram estruturas cristalinas do tipo dioxo-monoméricas, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$, dioxo- μ -oxo, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})$, e oxodiperoxo, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$. A obtenção destas estruturas implicou um estudo do método preparativo com vista à realização de uma preparação directa e aumento de rendimento dos compostos, contudo a parte experimental foi infrutífera. Adicionalmente foi efectuado um estudo exaustivo pelos métodos de caracterização usuais e por cálculos *ab initio* para corroborar os dados cristalográficos. Foi também efectuado um estudo catalítico com o *cis*-cicloocteno na presença de TBHP, como oxidante, para os complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina})$ e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina})$. O segundo e terceiro ciclos catalíticos testados para ambos os complexos revelaram ser de natureza heterogénea.

Nos Capítulos 3 e 4 apresentar-se-ão os resultados da incorporação de complexos tricarbonilo de molibdénio e crómio $[-\text{C}_6\text{H}_4\text{M}(\text{CO})_3-]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, Cr), respectivamente, no material mesoporoso híbrido orgânico-inorgânico PMO-ph, cujo grupo benzeno se encontra em ponte entre átomos de silício. Para o efeito foi utilizada a técnica de deposição em fase líquida, originando materiais modificados com percentagens de metal na ordem dos 0.35 a 5.9%. Os materiais modificados com complexos de molibdénio foram testados

em reacções catalíticas de várias olefinas, em que os melhores resultados foram obtidos com o limoneno. A caracterização destes materiais revelou que a modificação pós-sintética do PMO-ph não levou à destruição da mesoporosidade nem da periodicidade do material de partida, contudo não foi possível identificar a natureza da ligação de coordenação do metal aos anéis de benzeno do material. Em contrapartida, na tentativa de incrementar a percentagem de crómio no PMO-ph, foram efectuados estudos por via hidrotérmica, com vista à obtenção de materiais análogos ao PMO-phCr(CO)₃, no entanto, deram origem a materiais com diferentes fases. Estas preparações foram levadas a cabo usando misturas do precursor orgânico 1,4-bis(trietoxissilano)benzeno e do precursor organometálico 1,4-bis(trietoxissilano)benzeno tricarbonilo de crómio, na presença de um agente estruturante. Observou-se, contudo, que quanto menor a percentagem de precursor organometálico, mais estruturado se apresentava o material final, ou seja, através da comparação dos dados estruturais mais se assemelhava ao PMO-ph.

No Capítulo 5, a formação de complexos de inclusão entre o complexo (η^5 -C₅H₅)Mo(CO)₃Cl e a β -CD e TRIMEB teve como finalidade analisar se uma segunda esfera de coordenação nos complexos melhorava o desempenho dos pré-catalisadores na oxidação de alcenos. Por outro lado, com vista a alargar o conhecimento sobre as propriedades de libertação dos grupos carbonilo, através da libertação de CO₂ e CO (descarbonilação oxidativa), o estudo foi alargado a compostos de inclusão com complexos tricarbonilo de ferro.

1.5. Referências

1. J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim (2006).
2. M. W. Roberts, *Catalysis Letters.*, 67 (2000) 1.
3. <http://goldbook.iupac.org/C00876.html>. (07-03-2010: IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.)
4. G. Rothenberg, *Catalysis Concepts and Green Applications*, 1st edition, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
5. D. Forster, *Advances in Organometallic Chemistry*, 17 (1979) 255.
6. C. D. Keith, T. Schreuders, C. E. Cunningham, Patente dos Estados Unidos, Engelhard Industries, Inc., número 3441381 (1969).

7. S. Bhaduri, D. Mukesh, *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*, John Wiley & Sons, Inc., (2000).
8. J. G. Smith, *Synthesis*, (1984), 629.
9. G. Sello, T. Fumagalli, F. Orsini, *Current Organic Synthesis*, 3 (2006) 457.
10. R. A. Sheldon, *Chemical Communications*, (2008) 3352.
11. J. Kollar, Patente dos Estados Unidos, Halcon, número 3.350.422 (1967).
12. J. Kollar, Patente dos Estados Unidos, Halcon, número 3.351.635 (1967).
13. M. N. Sheng, G. J. Zajaczek, Patente do Reino Unido, ARCO, número 1.136.923 (1968).
14. R. A. Sheldon, *Journal of Molecular Catalysis*, 7 (1980) 107.
15. C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 3197.
16. W. A. Herrmann, C. C. Romão, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. M. de Bellefon, *Angewandte Chemie, International Edition*, 30 (1991) 185.
17. F. E. Kühn, W. A. Herrmann, R. Hahn, M. Elison, J. Blumel, E. Herdtweck, *Organometallics*, 13 (1994) 1601.
18. N. Gharah, S. Chakraborty, A. K. Mukherjee, R. Bhattacharyya, *Inorganica Chimica Acta*, 362 (2009) 1089.
19. A. Rezaeifard, I. Sheikhshoaie, N. Monadi, H. Stoeckli-Evans, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2010) 799.
20. A. V. Biradar, M. K. Dongare, S. B. Umbarkar, *Tetrahedron Letters*, 50 (2009) 2885.
21. A. Günyar, F. E. Kühn, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 319 (2010) 108.
22. C. J. Whiteoak, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, *Dalton Transactions*, (2009) 2337.
23. H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, *Current Science*, 78 (2000) 1336.
24. K. A. Jørgensen, *Chemical Reviews*, 89 (1989) 431.
25. M. H. B. Stiddard, *Journal of Chemical Society*, (1962) 4712.
26. C. G. Hull, M. H. B. Stiddard, *Journal of the Chemical Society A - Inorganic Physical Theoretical*, 11 (1966) 1633.
27. W. M. Carmichael, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles, P. R. Marshall, *Inorganica Chimica Acta*, 1 (1967) 93.
28. B. Heyn, R. Hoffmann, *Zeitschrift für Chemie*, 16 (1976) 195.
29. G. N. Schrauzer, E. L. Moorehead, J. H. Grate, L. Hughes, *Journal of the American Chemical Society*, 100 (1978) 4760.
30. G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strampach, P. R. Robinson, E. O. Schlemper, *Organometallics*, 1 (1982) 44.

31. G. N. Schrauzer, E. O. Schlemper, L. N. Hui, K. Rubin, X. Zhang, X. Long, C. S. Chin, *Organometallics*, **5** (1986) 2452.
32. F. Ross, D. Ross, E. O. Schlemper, G. Schrauzer, L. Hughes, N. Strampach, *Organometallics*, **2** (1983) 481.
33. G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, E. O. Schlemper, F. Ross, D. Ross, *Organometallics*, **2** (1983) 1163.
34. G. N. Schrauzer, X. Zhang, N. Liu, E. O. Schlemper, *Organometallics*, **7** (1988) 279.
35. W. M. Vetter, A. Sen, *Organometallics*, **10** (1991) 244.
36. F. E. Kühn, A. M. Santos, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, A. D. Lopes, *Applied Organometallic Chemistry*, **15** (2001) 43.
37. K. Jeyakumar, D. K. Chand, *Journal of Chemical Sciences*, **121** (2009) 111.
38. R. Sanz, M. R. Pedrosa, *Current Organic Synthesis*, **6** (2009) 239.
39. R. G. de Noronha, A. C. Fernandes, C. C. Romão, *Tetrahedron Letters*, **50** (2009) 1407.
40. R. G. de Noronha, P. J. Costa, C. C. Romão, M. J. Calhorda, A. C. Fernandes, *Organometallics*, **28** (2009) 6206.
41. G. Barea, A. Lledos, F. Maseras, Y. Jean, *Inorganic Chemistry*, **37** (1998) 3321.
42. F. E. Kühn, E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *Journal of Organometallic Chemistry*, **583** (1999) 3.
43. F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **164** (2000) 25.
44. F. E. Kühn, A. D. Lopes, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. J. Haider, C. C. Romão, A. G. Santos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **151** (2000) 147.
45. F. E. Kühn, M. Groarke, E. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chemistry - A European Journal*, **8** (2002) 2370.
46. F. E. Kühn, A. M. Santos, M. Abrantes, *Chemical Reviews*, **106** (2006) 2455.
47. A. A. Valente, J. Moreira, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. D. Nunes, C. C. Romão, F. E. Kühn, I. S. Gonçalves, *New Journal of Chemistry*, **28** (2004) 308.
48. Ž. Petrovski, M. Pillinger, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, A. Hazell, C. C. Romão, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **227** (2005) 67.
49. W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chemische Berichte*, **127** (1994) 2373.
50. S. M. Bruno, C. C. L. Pereira, M. S. Balula, M. Nolasco, A. A. Valente, A. Hazell, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **261** (2007) 79.
51. A. M. Al-Ajlouni, A. Günyar, M.-D. Zhou, P. N. W. Baxter, F. E. Kühn, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2009) 1019.

52. M. H. Dickman, M. T. Pope *Chemical Reviews*, 94 (1994) 569.
53. M. Schulz, J. H. Teles, J. Sundermeyer, G. Wahl (BASF AG) DE 1995.33.331.4 (1995).
54. M. Schulz, J. H. Teles, J. Sundermeyer, G. Wahl (BASF AG) WO 9710054 (1997).
55. H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 5 (1969) 1481.
56. W. Winter, C. Mark, V. Schurig, *Inorganic Chemistry*, 19 (1980) 2045.
57. H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron*, 26 (1970) 37.
58. J. M. Mitchell, N. S. Finney, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 862.
59. D. V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W. A. Herrmann, N. Rösch, J. Sundermeyer, *Accounts of Chemical Research*, 37 (2004) 645.
60. H. Mimoun, *Angewandte Chemie, International Edition*, 21 (1982) 734.
61. K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *Journal of the American Chemical Society*, 94 (1972) 295.
62. W. R. Thiel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 117 (1997) 449.
63. W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chemistry - A European Journal*, 3 (1997) 696.
64. W. R. Thiel, *Chemische Berichte*, 129 (1996) 575.
65. A. Hroch, G. Gemmecker, W. R. Thiel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2000) 1107.
66. W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angewandte Chemie, International Edition*, 34 (1995) 1737.
67. W. R. Thiel, *Journal of Molecular Catalysis*, 117 (1997) 449.
68. F. P. Ballisteri, G. A. Tomaselli, R. M. Toscano, V. Conte, F. di Furia, *Journal of Molecular Catalysis*, 89 (1994) 295.
69. S. Campestrini, F. di Fúria, *Journal of Molecular Catalysis*, 79 (1993) 13.
70. N. Gharah, S. Chakraborty, A. K. Mukherjee, R. Bhattacharyya, *Chemical Communications*, (2004) 2630.
71. S. K. Maiti, S. Dinda, N. Gharah, R. Bhattacharyya, *New Journal of Chemistry*, 30 (2006) 479.
72. O. Bortholine, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, *The Journal of Organic Chemistry*, 51 (1986) 2661.
73. M. Cousins, M. L. H. Green, *Journal of the American Chemical Society*, (1963) 889.
74. M. Cousins, M. L. H. Green, *Journal of Chemical Society*, (1964) 1567.
75. J. W. Faller, Y. Ma, *Journal of Organometallic Chemistry*, 340 (1988) 59.
76. J. W. Faller, Y. Ma, *Journal of Organometallic Chemistry*, 368 (1989) 45.
77. M. K. Trost, R. G. Bergman, *Organometallics*, 10 (1991) 1172.
78. D. Chakraborty, M. Bhattacharjee, R. Krätnzer, R. Siefken, H. W. Roesky, I. Uson, H. -G. Schmidt, *Organometallics*, 18 (1999) 106.

79. M. S. Rau, C. M. Kretz, G. L. Geoffroy, *Organometallics*, 12 (1993) 3447.
80. F. Bottomley, P. Boyle, J. Chen, *Organometallics*, 13 (1994) 370.
81. U. Radius, G. Wahl, J. Sundermeyer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 630 (2004) 848.
82. D. Saurens, F. Demirhan, P. Richard, R. Poli, H. Sitzmann, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2002) 1415.
83. T. Robin, F. Montilla, A. Galindo, C. Ruiz, J. Hartmann, *Polyhedron*, 18 (1999) 1485.
84. W. M. Harrison, C. Saadeh, S. B. Colbran, D. C. Craig, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1997) 3785.
85. P. Gomez-Sal, E. de Jesus, P. Royo, A. V. de Miguel, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco, *Journal of Organometallic Chemistry*, 353 (1988) 191.
86. P. Legzdins, E. C. Philips, S. J. Rettig, L. Sánchez, J. Trotter, V. C. Yee, *Organometallics*, 7 (1988) 1877.
87. P. Legzdins, E. C. Philips, L. Sánchez, *Organometallics*, 8 (1989) 940.
88. W. L. Elcesser, M. Sörlie, J. L. Hubbard, *Organometallics*, 15 (1996) 2534.
89. M. Abrantes, A. M. Santos, J. Mink, F. E. Kühn, C. C. Romão, *Organometallics*, 22 (2003) 2112.
90. J. Zhao, A. M. Santos, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 222 (2004) 265.
91. A. A. Valente, J. D. Seixas, I. S. Gonçalves, M. Abrantes, M. Pillinger, C. C. Romão, *Catalysis Letters*, 101 (2005) 127.
92. A. M. Martins, C. C. Romão, M. Abrantes, M. C. Azevedo, J. Cui, A. R. Dias, M. T. Duarte, M. A. Lemos, T. Lourenço, R. Poli, *Organometallics*, 24 (2005) 2582.
93. C. Freund, M. Abrantes, F. E. Kühn, *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (2006) 3718.
94. A. Capapé, A. Raith, F.E.Kühn, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 321 (2009) 639.
95. J. Zhao, A. Sakthivel, A. M. Santos, F. E. Kühn, *Inorganica Chimica Acta*, 358 (2005) 4201.
96. F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 164 (2000) 25.
97. F. E. Kühn, A. M. Santos, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, A. D. Lopes, *Applied Organometallic Chemistry*, 15 (2001) 43.
98. M. Abrantes, A. M. Santos, J. Mink, F. E. Kühn, C. C. Romão, *Organometallics*, 22 (2003) 2112.
99. F. E. Kühn, A. M. Santos, W. A. Herrman, *Dalton Transactions*, (2005) 2483.
100. R. Poli, *Coordination Chemistry Reviews*, 252 (2008) 1592.
101. E. Collange, L. Metteau, P. Richard, R. Poli, *Polyhedron*, 23 (2004) 2605.

102. C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Química*, (2002) 69.
103. C. Freund, W. Herrmann, F. E. Kühn, *Topics in Organometallic Chemistry*, 22 (2007) 39.
104. T. F. Degnan Jr, *Topics in Catalysis*, 13 (2000) 349.
105. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
106. J. C. Vartuli, W. J. Roth, J. S. Beck, S. B. McCullen, C. T. Kresge 1st edition, *Molecular Sieves*, Vol. 1, Springer Berlin / Heidelberg (1998) 97.
107. A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77 (2005) 1.
108. A. Sayari, P. Liu, *Microporous Materials*, 12 (1997) 149.
109. A. Corma, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 2373.
110. A. Tuel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999) 151.
111. J. M. R. Gallo, I. S. Paulino, U. Schuchardt, *Applied Catalysis A: General*, 266 (2004) 223.
112. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie, International Edition*, 45 (2006) 3216.
113. Y. Man, D. Zhang, N. Hao, D. Zhao, *International Journal of Nanotechnology*, 4 (2007) 66.
114. S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, *Chemical Communications*, (1996) 1367.
115. C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chemical Communications*, (1997) 1769.
116. C. E. Fowler, B. Lebeau, S. Mann, *Chemical Communications*, (1998) 1825.
117. K. Moller, T. Bein, R. X. Fischer, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 665.
118. M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *Catalysis Reviews*, 42 (2000) 213.
119. I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Applied Catalysis A: Chemical*, 212 (2001) 175.
120. P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2000) 101.
121. J. Chisem, I. C. Chisem, J. S. Rafelt, J. H. Clark, *Chemical Communications*, (1997) 2203.
122. M. Jia, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 877.
123. M. Jia, W. R. Thiel, *Chemical Communications*, (2002) 2392.
124. P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, A. D. Lopes, M. A. Martins, M. Pillinger, A. Pina, J. Rocha, C. C. Romão, A. M. Santos, T. M. Santos, A. A. Valente, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2000) 2263.
125. C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *Chemistry - A European Journal*, 9 (2003) 4380.
126. B. Monteiro, S. S. Balula, S. Gago, C. Grosso, S. Figueiredo, A. D. Lopes, A. A. Valente, M. Pillinger, J. P. Lourenço, I. S. Gonçalves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 297 (2009) 110.

127. P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, A. D. Lopes, M. A. Martins, M. Pillinger, A. Pina, J. Rocha, C. C. Romão, A. M. Santos, T. M. Santos, A. A. Valente, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2000) 2263.
128. C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, A. C. Fernandes, C. C. Romão, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 1735.
129. C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, J. Rocha, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2003) 3870.
130. C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, *Inorganic Chemistry Communicatios*, 6 (2003) 1228.
131. S. M. Bruno, J. A. Fernandes, L. S. Martins, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, J. Rocha, A. A. Valente, *Catalysis Today*, 114 (2006) 263.
132. M. Abrantes, S. Gago, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, T. M. Santos, J. Rocha, C. C. Romão, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2004) 4914.
133. J. Zhao, A. M. Santos, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 222 (2004) 265.
134. A. Sakthivel, J. Zhao, M. Hanzlik, F. E. Kühn, *Dalton Transactions*, (2004) 3338.
135. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 9611.
136. T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, 402 (1999) 867.
137. B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 3302.
138. W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 3716.
139. P. Van Der Voort, C. Vercaemst, D. Schaubroeck, F. Verpoort, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 347.
140. M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 79 (2006) 1463.
141. S. Fujita, S. Inagaki, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 891.
142. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, 416 (2002) 304.
143. B. Camarota, S. Mann, B. Onida, E. Garrone, *Chemphyschem*, 8 (2007) 2363.
144. Y. Yang, A. Sayari, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 4117.
145. Y. Xia, W. Wang, R. Mokaya, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 790.
146. Y. Xia, R. Mokaya, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 3889.
147. A. Sayari, W. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 12194.
148. M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 6674.
149. N. Bion, P. Ferreira, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 1910.

150. N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chemistry - A European Journal*, 15 (2009) 219.
151. Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 9694.
152. Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, N. Shirokura, J. N. Kondo, K. Domen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 230 (2005) 85.
153. Q. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo, K.J. Domen, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 666.
154. M. Ohashi, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chemical Communications*, (2008) 841.
155. V. Dufaud, F. Beauchesne, L. Bonneviot, *Angewandte Chemie, International Edition*, 44 (2005) 3475.
156. S. Shylesh, Ch. Srilakshmi, A. P. Singh, B. G. Anderson, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99 (2007) 334.
157. T. Kamegawa, T. Sakai, M. Matsuoka, M. Anpo, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 16784.
158. M. Matsuoka, T. Kamegawa, T.-H. Kim, T. Sakai, M. Anpo, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (2010) 314.
159. J. Szejtli, *Chemical Reviews*, 98 (1998) 1743.
160. M. R. Caira, *Revue Roumaine de Chimie*, 46 (2001) 371.
161. F. Hapiot, S. Tilloy, E. Monflier, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 767.
162. J. Szejtli, T. Osa, Cap. 5: Cyclodextrins In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, (ed. J.M. Lehn, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, Vol. 3 (1996).
163. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, J. J. C. Teixeira-Dias, *Journal of Organometallic Chemistry*, 632 (2001) 11.
164. P. Cardinael, V. Peulon, G. Perez, G. Coquerel, L. Toupet, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 39 (2001) 159.
165. S. S. Braga “A ciclodextrina-beta na formação de complexos de inclusão e de novas estruturas supramoleculares” PhD Thesis, Universidade de Aveiro (2003).
166. B. Klingert, G. Rihs, *Organometallics*, 9 (1990) 1135.
167. A. Harada, N. Takahashi, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1984) 645.
168. Y. Odagaki, K. Hirotsu, T. Higuchi, A. Harada, S. Takahashi, *Journal of Chemical Society Perkin Transactions I*, (1990) 1230.
169. P. Ferreira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, J. Rocha, P. Santos, J. J. C. Teixeira-Dias, *Organometallics*, 19 (2000) 1455.

170. C. Díaz, A. Arancibia, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 30 (1998) 127.
171. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, J. Rocha, C. C. Romão, J. J. C. Teixeira-Dias, *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions*, (2000) 2964.
172. S. Lima, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. J. C. Teixeira-Dias, *Organometallics*, 20 (2001) 2191.
173. S. S. Braga, M. P. M. Marques, J. B. Sousa, M. Pillinger, J. J. C. Teixeira-Dias, I. S. Gonçalves, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (2005) 2905.
174. C. C. L. Pereira, C. V. Diogo, A. Burgeiro, P. J. Oliveira, M. P. M. Marques, S. S. Braga, F. A. A. Paz, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Organometallics*, 27 (2008) 4948.
175. I. Turel, A. Demsar, T. Kosmrlj, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 35 (1999) 595.
176. A. Morales, R. T. Weber, E. Melendez, *Applied Organometallic Chemistry*, 22 (2008) 440.
177. S. S. Braga, S. Gago, J. D. Seixas, A. A. Valente, M. Pillinger, T. M. Santos, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, *Inorganica Chimica Acta*, 359 (2006) 4757.
178. L. Caron, H. Bricout, S. Tilloy, A. Ponchel, D. Landy, S. Fourmentin, E. Monflier, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 346 (2004) 1449.
179. I. Lippold, H. Görls, W. Plass, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2007) 1487.
180. I. Lippold, K. Vlay, H. Görls, W. Plass, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103 (2009) 480.
181. H. Sakureba, H. Maekawa, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 54 (2006) 41.

CAPÍTULO 2

Síntese e actividade catalítica de complexos de molibdénio(VI) com o ligando pirazolilpiridina

2.1. Introdução	59
2.2. Resultados e discussão	61
2.2.1. Síntese dos complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (1) e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (5)	61
2.2.2. Tentativas de otimização da síntese dos complexos dimérico $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})]_2$ (3) e oxo(diperoxo) $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$ (4)	64
2.2.3. Espectroscopia de ^1H NMR	67
2.2.4. Espectroscopia vibracional e cálculos <i>Ab Initio</i>	68
2.2.5. Descrição das estruturas cristalinas	76
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})] \cdot \text{pyHpzHCl}$ (2)	76
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (3a), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]$ (3b), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2] \cdot 2\text{THF}$ (3c)	78
$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (4)	84
$[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})]$ (5)	86
2.2.6. Estudo catalítico	89
Caracterização dos sólidos	93
2.3. Conclusões	95
2.4. Referências	96

2.1. Introdução

A importância do complexo MoO_2Cl_2 como precursor no design de *cis*-dioxocomplexos de molibdénio(VI) do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$, com propriedades catalíticas promissoras, essencialmente, para a reacção de epoxidação de olefinas, foi detalhada no Capítulo 1, mostrando serem dependentes das propriedades estereo-electrónicas da primeira esfera de coordenação do centro metálico, logo da capacidade doadora/aceitadora dos ligandos.[1-18] Estes factores também influenciam fortemente a estabilidade destes complexos no que respeita à interacção metal-ligando.[16,17] Dos numerosos tipos de ligandos estudados, a família das bipyridinas e pirazolilpiridinas mostraram bons resultados quanto à resistência, à degradação oxidativa ou a reacções de troca em condições catalíticas. A estabilidade dos aductos deve-se essencialmente à coordenação dos ligandos bidentados de azoto que é fortemente exotérmica.[16] Como foi também mencionado, os complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ são monoméricos e adoptam uma estrutura com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, na qual os ligandos oxo se encontram em posição *cis* um relativamente ao outro, o cloro em posição *trans* e o ligando orgânico (L) em posição *cis*, relativamente ao centro metálico.[19]

O estudo da estabilidade deste tipo de complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ é de crucial importância para a sua análise como potenciais complexos catalíticos na reacção catalítica de epoxidação de olefinas. Em estudos anteriores envolvendo o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'$ -

di-*n*-hexil-2,2'-bipy),[7] foi observada a recuperação do complexo inicial após o primeiro ciclo catalítico, a 55 °C, com o substrato *cis*-cicloocteno. Este resultado infere que as ligações Mo-Cl não sofreram clivagem e que as espécies cataliticamente activas existiam em equilíbrio com o complexo de partida em solução. Pelo contrário, complexos deste tipo coordenados a N,N-dialquilamidas, quando estudados como catalisadores nas mesmas condições catalíticas, formaram complexos diméricos dioxo(μ -oxo)molibdénio(VI) do tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{L})_2]$. [3] Estes autores sugeriram que a formação desta μ -oxo ponte se deveu à presença adventícia de água na solução de TBHP em decano (a solução comercial pode conter até *ca.* 4% de água). Similarmente, o tratamento de MoO_2Cl_2 com dois equivalentes de pirazole (pzH) monohidratado em THF, à temperatura ambiente, formou o dímero $\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pzH})_4$ em vez do esperado monómero $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pzH})_2$. [20] Este novo complexo demonstrou possuir elevada actividade e selectividade na epoxidação de olefinas cíclicas. Para a reacção do $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{Et}_4\text{NCl}$ com um equivalente de 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipy (tbbpy), Arzoumanian *et al.* reportaram a obtenção do complexo monomérico $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{tbbpy})$, quando a reacção decorria na presença de um solvente clorado (CH_2Cl_2), enquanto que o dímero com a ponte μ -oxo $\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{tbbpy})_2$ era o único produto obtido quando a reacção era realizada no sistema bifásico $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. [21] Num trabalho recente, foi inesperadamente isolado um oxodiperoxo complexo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{tbbpy})$, a partir da reacção assistida por aquecimento em microondas do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{tbbpy})$, em água, durante 4 horas a 120 °C. [22] Os estudos descritos pretendem elucidar que a estabilidade de complexos com a unidade *cis*- MoO_2^{2+} precisa de ser aprofundada, tendo em vista factores estéreos e de tensão que influenciam a formação destas novas estruturas, e que poderá comprometer, ou não, a estabilidade e consequente actividade catalítica.

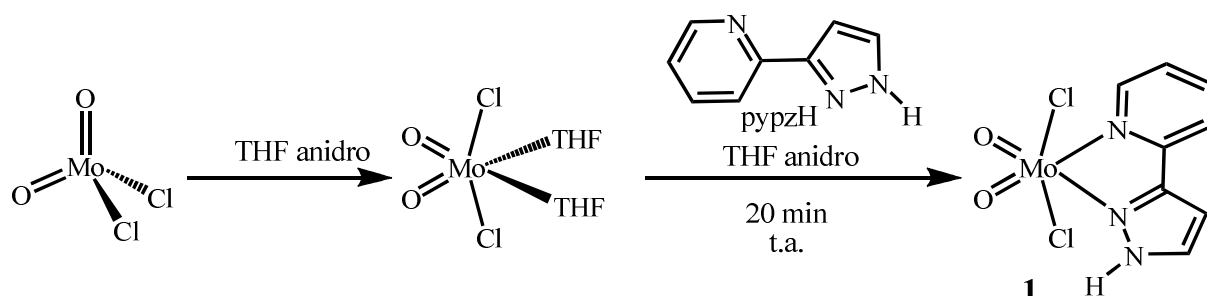
O presente Capítulo apresenta a síntese e caracterização dos complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**), em que o ligando bidentado 2-[3(5)-pirazolil]piridina é designado por pypzH. No decurso do trabalho, a recristalização do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**), em diferentes condições, originou novas estruturas cristalinas: um co-cristal, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$ (**2**); três estruturas do tipo dioxo- μ -oxo, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2$ (**3a-c**), e uma estrutura oxodiperoxo, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$ (**4**), com o ligando pypzH protonado no átomo de azoto do anel de piridina, e fracamente coordenado ao centro metálico de molibdénio. Tentativas de optimização das condições

reaccionais foram realizadas com o intuito de incrementar o rendimento destes novos complexos. As novas estruturas foram caracterizadas experimentalmente pelos métodos de FT-IR e Raman, e teoricamente por cálculos *Ab Initio*, bem como por Difracção de raios-X de cristal único. Estes resultados levaram a uma caracterização mais detalhada das espécies de molibdénio(VI) formadas durante a reacção catalítica, usando como complexo de partida o $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**), e para comparação o complexo $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**), na epoxidação catalítica do *cis*-cicloocteno, com o oxidante TBHP.

2.2. Resultados e discussão

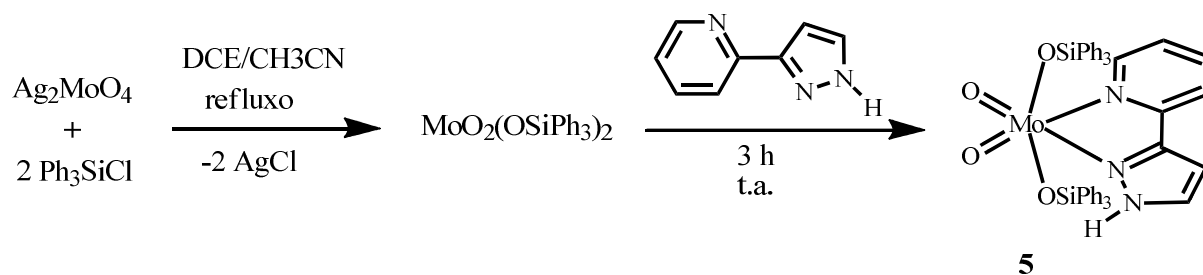
2.2.1. Síntese dos complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**)

Para avaliar a relevância do ligando aniónico X no desempenho catalítico de *cis*-dioxocomplexos com a fórmula geral $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{pypzH})$, foram preparados dois complexos análogos, o $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e o $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**) [OSiPh₃, grupo trifenilssiloxano], como mostra o Esquema 2.1 e 2.2, respectivamente.



Esquema 2.1

O complexo **1** foi isolado como um sólido amarelo após adição do ligando pypzH em THF, à solução do aducto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ substituindo, respectivamente, as moléculas de solvente. O ligando pypzH foi preparado de acordo com o método experimental descrito por Brunner e Scheck.[23]

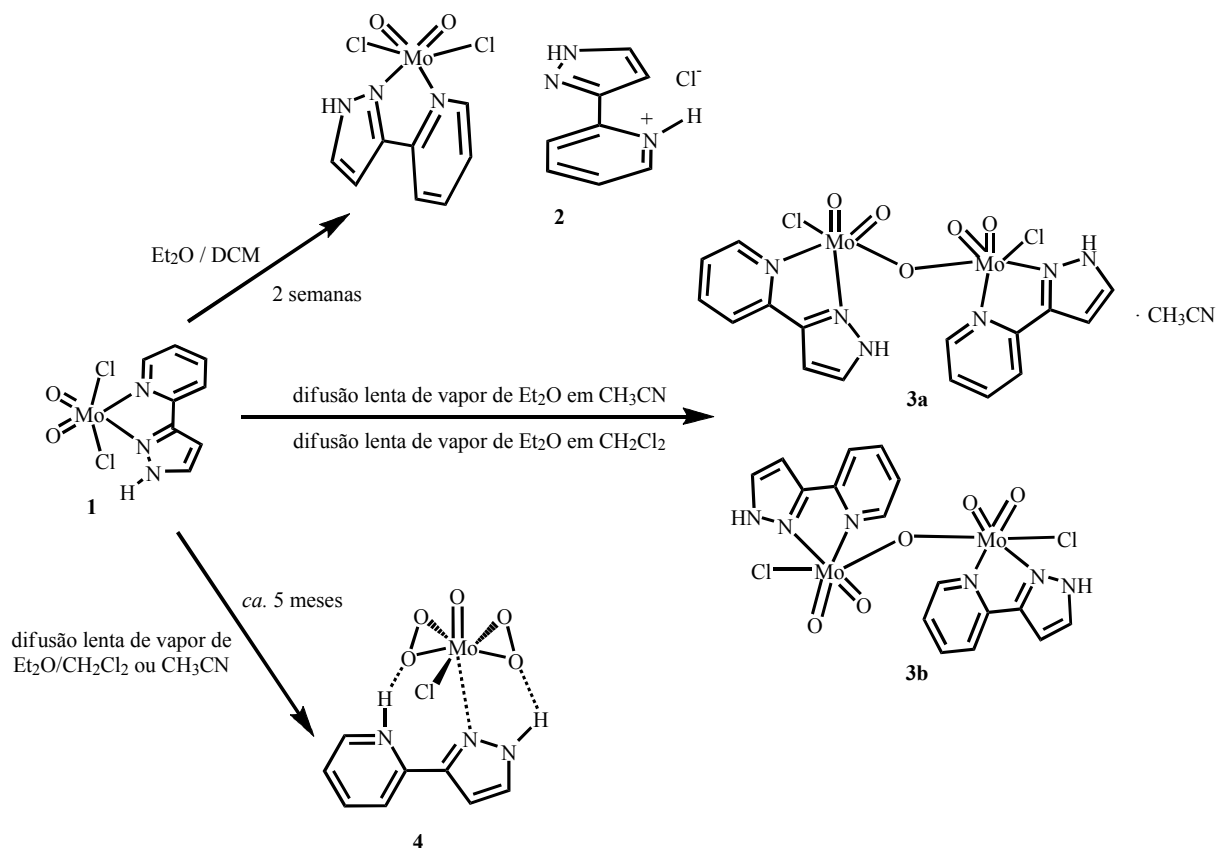


Esquema 2.2

Por sua vez, o complexo $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**) foi isolado como um sólido branco, após tratamento do precursor $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2$ [14] com o pypzH.

Ambos os compostos foram caracterizados pelos métodos espectroscópicos FT-IR, Raman e ^1H NMR, e, de um modo geral, os dados obtidos foram ao encontro de dados publicados (uma discussão mais detalhada será feita adiante, e para detalhes experimentais ver Capítulo 7). [13,14]

A recristalização do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) originou cristais com diferentes estruturas cristalinas: um co-cristal $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})] \cdot \text{pyHpzHCl}$ (**2**), complexos diméricos do tipo dioxo- μ -oxo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**) e $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})]_2$ (**3b**), e um oxodiperoxocomplexo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$ (**4**) usando, para o efeito, técnicas de difusão tanto por vapor como com mistura de solventes ($\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ e $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$), como ilustra o Esquema 2.3. Em nenhum caso se isolou um cristal único de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) como uma estrutura discreta monomérica.



Esquema 2.3

Ao contrário das estruturas **2** e **3a-b**, a espécie **4** foi obtida reprodutivelmente após repetidas recristalizações por difusão lenta de vapor de éter dietílico numa solução do complexo **1** quer dissolvido em acetonitrilo quer em diclorometano, durante um período de *ca.* 5 meses, permitindo obter uma quantidade suficiente para caracterização por análise elementar, espectroscopia vibracional e NMR ^1H (ver detalhes no Capítulo 7). Uma justificação para a dificuldade encontrada na obtenção de um monocristal de **1**, e para os períodos longos e necessários à recristalização, poderá estar relacionada com a sua solubilidade. Este é insolúvel em solventes não polares, tais como *n*-pentano e éter dietílico, parcialmente solúvel em solventes polares (diclorometano, acetonitrilo, tetrahydrofurano), e solúvel em dimetilsulfóxido.

A recristalização do composto $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**), por evaporação lenta de uma solução saturada do mesmo em diclorometano, levou à obtenção de cristais adequados e com a estrutura monomérica esperada, para análise por difracção de raios-X de cristal único (*vide* 2.2.5. Descrição das estruturas cristalinas).

2.2.2. Tentativas de optimização da síntese dos complexos dimérico $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]$ (**3**) e oxo(diperoxo) $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$ (**4**)

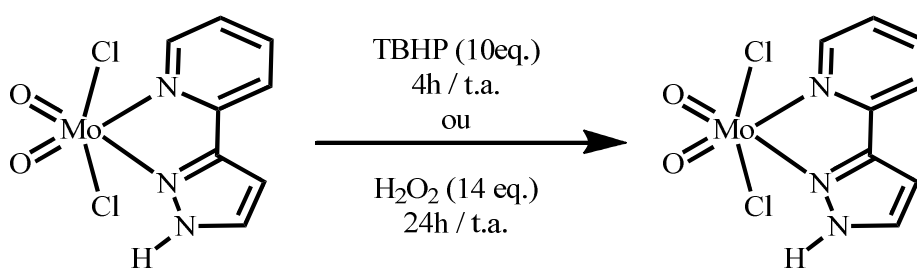
Os dados adquiridos por Difracção de raios-X de cristal único dos monocristais obtidos através das várias recristalizações do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) mostraram que este sofre modificações estruturais ao longo do tempo, entre duas semanas (complexo **2**) a vários meses (complexos **3** e **4**) (ver detalhes Capítulo 7). Assim, e considerando os fundamentos encontrados na literatura para a formação de espécies diméricas de molibdénio(VI), a presença adventícia de água no meio reaccional[3], ou a utilização de meios bifásicos,[21] assim como o facto do estudo catalítico do dioxo- μ -oxo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pzH})_4]$,[20] ter mostrado resultados catalíticos promissores tornou a procura de novas estratégias sintéticas destas espécies relevante. Tomando em consideração que um dos factores (por exemplo, experimentais, termodinâmicos ou cinéticos) principais na modificação estrutural do composto monomérico, estará relacionada com a clivagem da ligação Mo-Cl, foram efectuadas ligeiras modificações nos parâmetros experimentais, como as condições anidras/não anidras, a temperatura e o tempo de reacção, para não só encontrar uma síntese viável e directa, como também incrementar o rendimento desses compostos (Tabela 2.1.).

Tabela 2.1. Condições experimentais típicas e modificadas na síntese de *cis*-dioxocomplexos de molibdénio(VI).

Condições reaccionais		Ligando/Solvente/ ambiente	T / °C	Δt / h
Típicas	<i>Preparação a</i>	Solubilizado/anidro/atmosfera N_2	25	0.25
Modificadas	<i>Preparação b</i>	Solubilizado/anidro/atmosfera N_2	25	3
	<i>Preparação c</i>	Não solubilizado/anidro/atmosfera N_2	50	3
	<i>Preparação d</i>	Solubilizado com 0.5 equiv. de H_2O /reacção ao ar	25	3

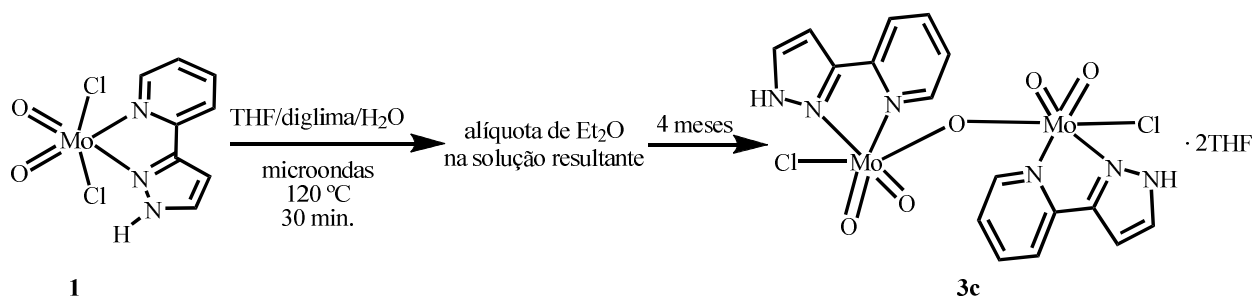
Todavia, as reacções modificadas (para detalhes experimentais ver Capítulo 7, 7.2.1 Preparação do dioxocomplexo **1** – *preparação a), b), c) e d)*) falharam, e o composto **1** foi sempre o isolado.

A optimização do método sintético para os compostos **3** e **4**, poderá ser o aumento do tempo de reacção e/ou induzir modificações de pH mais drásticas (aumentando a concentração de H^+ no meio reaccional de modo a favorecer a formação de HCl). A adição directa de oxidantes TBHP (10 equivalentes) e H_2O_2 (14 equivalentes), à temperatura ambiente teve o mesmo efeito, recuperando-se o complexo **1** (Esquema 2.4).



Esquema 2.4

A alternativa ao método tradicional de schlenk, envolveu o tratamento directo do sólido $MoO_2Cl_2(pypzH)$ (**1**) numa suspensão de THF, diglima e água destilada por reacção assistida por microondas, a 120 °C (potência 200 W). Ao final de 30 minutos de radiação, obteve-se uma solução homogénea que foi filtrada e à qual se adicionou uma alíquota de éter dietílico (Esquema 2.5).



Esquema 2.5

Ao final de um longo período de recristalização foi colectado da solução um cristal único do tipo dioxo- μ -oxo identificado como $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})]_2 \cdot 2\text{THF}$ (**3c**) (ver na descrição das estruturas cristalinas).

Importa salientar que na literatura não existe um consenso geral sobre a formação das pontes dioxo- μ -oxo de *cis*-dioxocomplexos e, no presente trabalho, com base nas observações efectuadas, não nos é possível depreender que a presença de água, ou de um oxidante no sistema reaccional, sejam factores únicos contributivos para a formação da ponte dioxo- μ -oxo, nem tão pouco inferir que a radiação proveniente do microondas contribua para um rearranjo estrutural (quer dimérico, quer do tipo peroxo complexo), dado que o cristal **3c** colectado dessa reacção foi também obtido ao final de meses num sistema de recristalização.

A sugestão para a ocorrência deste tipo de rearranjo poder-se-á basear na natureza química da ligação N-H do anel pirazolilo, tornando o ligando bidentado pypzH não inocente, tal como aconteceu na preparação do $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pzH})_4]$. [20] Tal significa, que o protão do N-H, em condições não específicas (por exemplo, dependência do pH), comece a reagir com o cloreto (Mo-Cl) libertando, por sua vez, HCl. O oxigénio (dissolvido em solução a partir dos solventes, ou do meio não anidro) é um doador de electrões, e que se encontra disponível para reagir com a posição vazia do centro metálico, podendo coordenar-se e, simultaneamente, formar outra ligação com outro centro metálico que também possui uma orbital disponível. No caso do complexo análogo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{etil}[3\text{-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato})$, quando recristalizado no sistema $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, a formação de cristais monoméricos com a geometria octaédrica distorcida esperada foi obtida, reforçando a ideia de que a não existência da ligação N-H no anel pirazolilo não induz a modificações estruturais tão drásticas. [24]

A conclusão a retirar das tentativas de recristalização é a seguinte: a formação das espécies **3** e **4** é um processo cineticamente lento, presumivelmente desencadeado pela presença de água, e/ou oxigénio residual, levando à quebra de uma ligação Mo-Cl e, no caso do composto **4**, à eventual introdução de ligandos peroxo, sendo esta última recristalização reprodutível.

2.2.3. Espectroscopia de ^1H NMR

Como foi mencionado, foi possível obter uma quantidade do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**) suficiente para ser caracterizado. Deste modo, a Figura 2.1 mostra os espectros de ^1H NMR (DMSO-d_6) obtidos para o ligando pypzH, o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e para o complexo **4**.

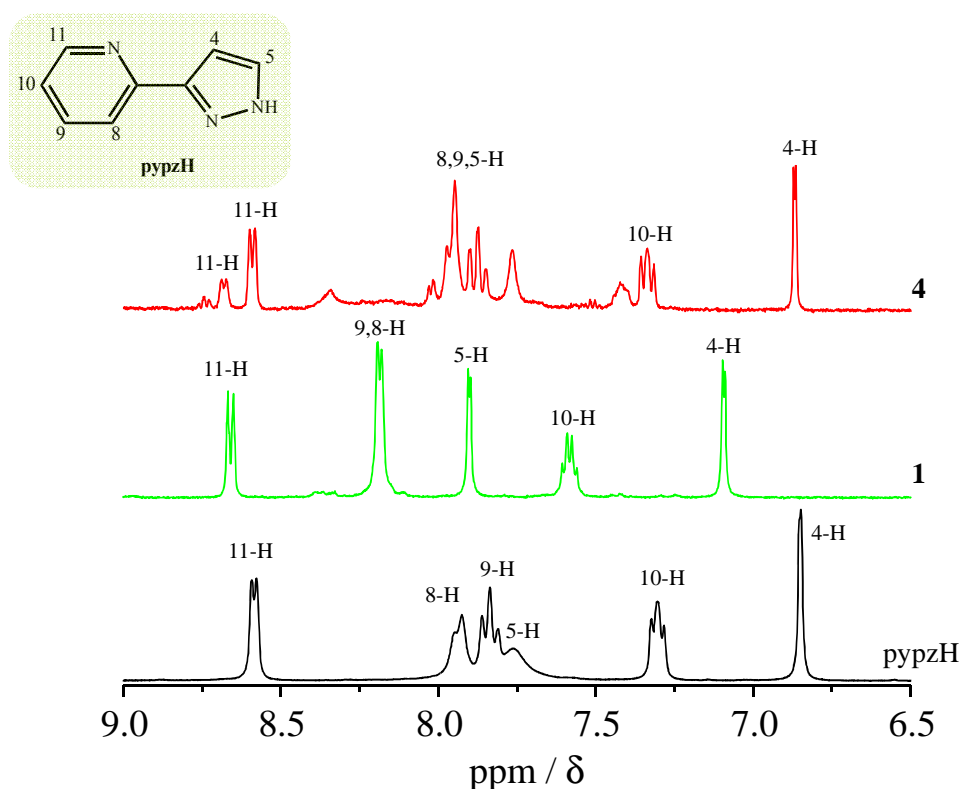


Figura 2.1. Espectros de ^1H NMR (DMSO-d_6), obtidos à temperatura ambiente, do ligando 2-[3(5)-pirazolil]piridina (pypzH), do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e do oxodiperoxocomplexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**).

O espectro de ^1H NMR de **1** mostra que as ressonâncias dos prótons do ligando pypzH se deslocam para maiores valores de desvio químico, entre 0.08 e 0.35 ppm, significando coordenação deste ao centro metálico.[13] Por outro lado, o espectro do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**), solúvel apenas num solvente coordenante, como é o DMSO, revelou uma maior complexidade de sinais, mostrando a presença de ligando pypzH não coordenado. Como será descrito adiante, por cristalografia de raios-X de cristal único, o ligando orgânico encontra-se protonado no átomo de azoto do anel piridina e

encontra-se fracamente associado ao metal, corroborando a complexidade observada no espectro de ^1H NMR.

Relativamente ao complexo **5**, o espectro obtido a partir de uma solução de acetona deuterada, observou-se que as ressonâncias dos prótons do pypzH ou não sofrem deslocamento, caso das ressonâncias atribuídas aos prótons 9 e 11, ou movem-se entre 0.2 e 0.8 ppm para maiores valores de desvio químico como é o caso das ressonâncias atribuídas aos prótons 4, 5, 8 e 10 (ver detalhes experimentais no Capítulo 7).

As diferenças observadas entre os espectros do complexo **1** e **5** sugerem que os prótons do pypzH sofrem uma forte desblindagem na presença dos cloros como grupo X e, como tal, a sua coordenação no complexo **1** é mais forte do que em **5**. Este efeito pode ser justificado com o congestionamento estérico introduzido pelos grupos volumosos OSiPh_3 , ou devido ao carácter doador destes grupos ser superior ao do grupo cloro, levando a um centro metálico mais rico em electrões.[25]

2.2.4. Espectroscopia vibracional e cálculos *Ab Initio*

A Tabela 2.2 mostra os números de onda característicos e representativos, e as correspondentes atribuições dos modos vibracionais das ligações metal-ligando dos complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**), $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**) e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**). A análise foi feita através de cálculos *ab initio* e dos respectivos espectros experimentais de FT-IR e Raman (Figura 2.2, 2.3 e 2.4) de cada composto. De um modo geral, constata-se que há concordância entre os valores experimentais e os calculados, considerando-se que os espectros experimentais correspondem a fases condensadas, enquanto os cálculos consideram apenas moléculas isoladas.

Tabela 2.2. Dados dos números de onda (cm^{-1}) calculados (ao nível B3LYP) e obtidos nos espectros experimentais por FT-IR e Raman para os compostos **1**, **3a**, **4** e **5**.

Composto	Calculado ^a	FT-IR	Raman	Atribuição
1	932	940s	937vs	$\nu\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}$
	918	906vs	909s	$\nu\text{Mo}=\text{O}_{\text{assim}}$
	337	395w	397m	γMoO_2
	308	345m	—	$\nu\text{Mo}-\text{Cl}_{\text{assim}}$
	276	—	222m	$\nu\text{Mo}-\text{Cl}_{\text{sim}}$
	151	—	171w	$\nu\text{Mo}-\text{N}_{\text{sim}}$
	137	—	—	$\nu\text{Mo}-\text{N}_{\text{assim}}$
3a	924	942s	936m	$\nu\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}$
	897	906vs	907w	$\nu\text{Mo}=\text{O}_{\text{assim}}$
	805	773sh ^b	—	$\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})_{\text{assim}}$
	352	448w	—	$\delta(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$
	337	394w	395m	γMoO_2
	326	371w	—	$\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})_{\text{sim}}$
	272	335m	—	$\nu\text{Mo}-\text{Cl}_{\text{assim}}$
	260	—	222m	$\nu\text{Mo}-\text{Cl}_{\text{sim}}$
	147	—	166vw	$\nu\text{Mo}-\text{N}_{\text{sim}}$
	136	—	—	$\nu\text{Mo}-\text{N}_{\text{assim}}$
4	980	985s	992s	$\nu\text{Mo}=\text{O}$
	873	874sh	877s	$\nu(\text{O}-\text{O})_{\text{assim}}$
	867	858s	—	$\nu(\text{O}-\text{O})_{\text{sim}}$
	563	580s	584m	$\nu(\text{Mo}-\text{O})_{\text{peroxo}}$
	535	540m	543s	$\nu(\text{Mo}-\text{O})_{\text{peroxo}}$
	491	504w	504w	$\nu(\text{Mo}-\text{O})_{\text{peroxo}}$
	456	454m	457w	$\nu(\text{Mo}-\text{O})_{\text{peroxo}}$
	316	349m	348w	$\nu\text{Mo}-\text{Cl}$
	180	—	184m	$\beta\text{Mo}-\text{Cl}$
5	946	925vs ^c	925m	$\nu\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}$
	922	904sh ^c	904m	$\nu\text{Mo}=\text{O}_{\text{assim}}$
	455	462w	—	$\nu\text{Mo}-\text{O}_{\text{assim}}$
	439	430w	430vw	$\nu\text{Mo}-\text{O}_{\text{sim}}$
	341	382w	383m	γMoO_2
	192	278m	283sh	$\nu\text{Mo}-\text{N}_{\text{sim}}$
	127	—	196w	$\nu\text{Mo}-\text{N}_{\text{assim}}$

^aValores escalados (factor de escala= 0.961). ^bSobreposição com bandas γCH fortes do ligando pypzH. ^cSobreposição com bandas $\nu\text{O}-\text{Si}$ fortes. Abreviaturas: sh = ombro, vs = muito forte, vw = muito fraco, m = médio, w = fraco.

As bandas resultantes das vibrações das ligações Mo=O dos complexos do tipo *cis*-dioxo apresentam-se com forte intensidade, e nos espectros de FT-IR e Raman é esperado observarem-se como um par de bandas correspondentes ao modo de elongação $\nu\text{Mo=O}$ assimétrica e simétrica, e uma banda relativa ao modo de deformação γMoO_2 . [26] Nos espectros de FT-IR dos compostos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**), o par correspondente às vibrações assimétricas e simétricas do modo de elongação $\nu\text{Mo=O}$ do núcleo *cis*- MoO_2^{2+} observam-se a 906/940 cm^{-1} e 906/942 cm^{-1} , respectivamente (Figura 2.2).

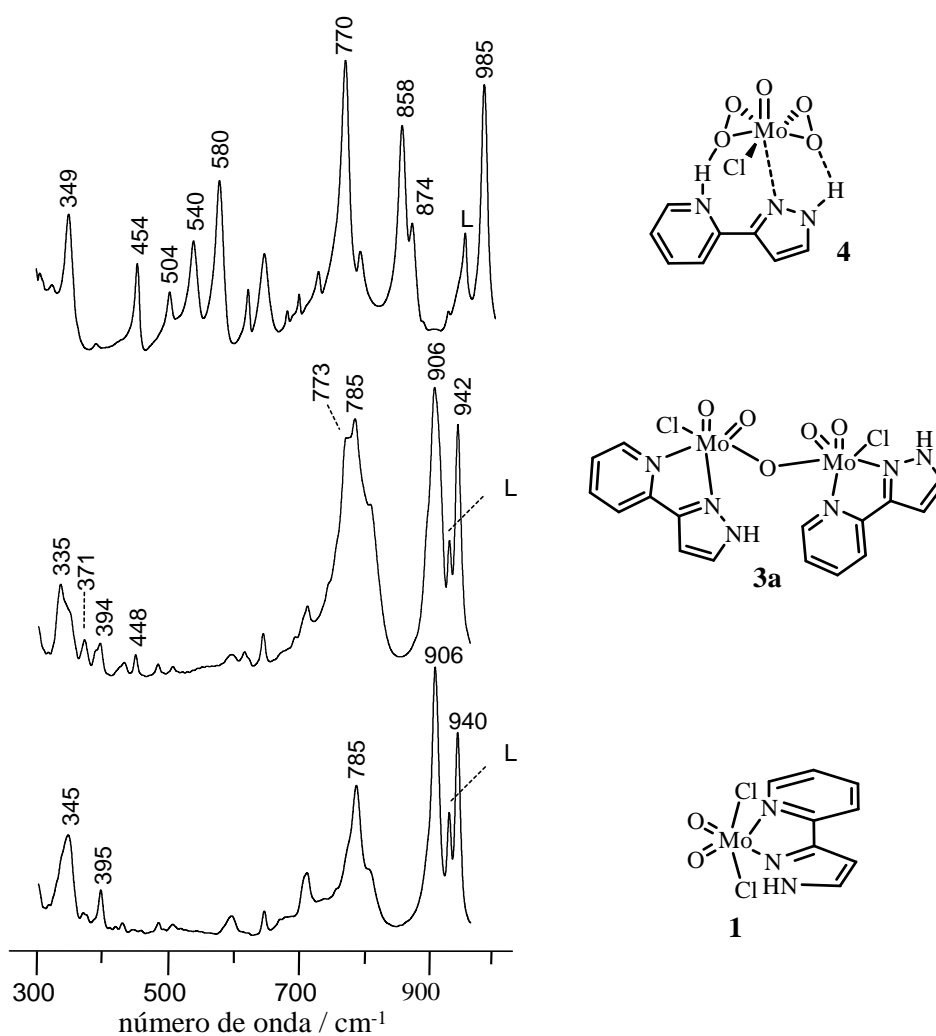


Figura 2.2. Espectros de FT-IR (na região 300-950 cm^{-1}) dos complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**) e $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**).

A banda de fraca intensidade observada a 928 cm^{-1} , e identificada na Figura 2.2 como L, é atribuída a uma vibração do pypzH (Figura 2.2). Relativamente ao complexo $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**), a aparente ausência da banda do modo de elongação assimétrica $\nu\text{Mo}=\text{O}$, observada apenas como um ombro a 904 cm^{-1} no seu espectro de FT-IR (Tabela 2.2), pode ser explicada pela sobreposição das bandas de forte intensidade dos dois fragmentos de trifenilssilano, $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2$. A comparação entre os números de onda experimentais do modo $\nu\text{Mo}=\text{O}$ nos espectros de FT-IR dos compostos **1** e **5**, mostra que os valores mais elevados para o complexo dioxo sugerem que a ligação $\text{M}=\text{O}$ é reforçada quando ocorre substituição do oxigénio da ligação $\text{Mo}-\text{OSiPh}_3$ pelo cloro, formando a ligação $\text{Mo}-\text{Cl}$.^[7] Este efeito é consistente com a discussão sobre o poder doador do grupo cloro e do trifenilssilano nos dois complexos, pois se o poder doador dos grupos Cl em **1** é inferior ao dos grupos OSiPh_3 em **5**, então seria de esperar que uma maior densidade electrónica se deslocasse dos outros ligandos reforçando, consequentemente, a ligação metal-ligando.^[27] Contrariamente, os cálculos *ab initio* preveem que o modo de alongamento $\nu\text{Mo}-\text{N}_{\text{sim}}$ deveria aparecer a números de onda mais elevados para **5** do que para **1**, enquanto que o modo assimétrico correspondente deveria aparecer a números de onda menores. Todavia, estas tendências têm de ser analisadas com cuidado pois os cálculos teóricos também previam frequências para o modo de alongamento $\nu\text{Mo}=\text{O}$ superiores para o composto **5** do que para **1**, sendo o oposto da tendência observada. Observa-se que as forças de interação relativas ao plano equatorial MoO_2N_2 na ordem dos compostos de **1** para **5** se encontra de acordo com dados publicados para complexos análogos possuindo o ligando etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato.^[13]

Comparando os espectros de FT-IR dos complexos **1** e **3a** observa-se claramente, neste último, a presença de novas bandas a 371 , 448 e 773 cm^{-1} , indicando e corroborando os dados obtidos por difracção de raio-X de cristal único que **3a** possui uma estrutura binuclear (Figura 2.2, *vide* Descrição das estruturas cristalinas). Com base nos cálculos *ab initio*, a banda a 371 cm^{-1} poderá ser atribuída ao modo de elongação simétrico, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})_{\text{sim}}$, enquanto a banda a 448 cm^{-1} poderá corresponder à deformação fora do plano, $\delta(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$. De acordo com estudos anteriores, a banda relativa ao modo de elongação assimétrico, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})_{\text{assim}}$, deveria aparecer no espectro de FT-IR com uma intensidade muito elevada.^[28-30] Contudo, no presente caso (complexo **3a**) esta banda apenas se observa como um ombro a 773 cm^{-1} . A mesma fica quase oculta devido à sobreposição

pela bandas de forte intensidade a 785 cm^{-1} correspondente aos modos de flexão fora do plano das vibrações C-H do ligando pypzH. Esta banda aparece na mesma frequência para o composto **1**, e a 770 cm^{-1} para o complexo **4**. Nenhuma banda relativa às vibrações $\nu(\text{Mo-O-Mo})_{\text{sim/assim}}$ e $\delta(\text{Mo-O-Mo})$, é observada no espectro de Raman do complexo **3a**.

A Figura 2.3 mostra o espectro de Raman na região dos $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ dos compostos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e do oxobisperoxo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**).

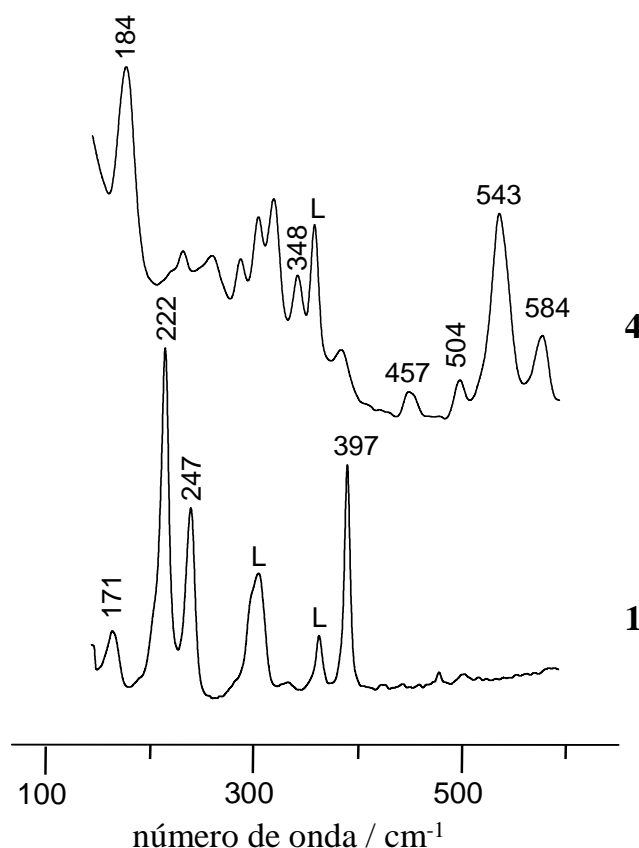


Figura 2.3. Espectros de Raman (na região $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) dos compostos monomérico $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e do oxodiperoxo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**).

O modo de deformação fora do plano, γMoO_2 , aparece a 397 , 395 e 383 cm^{-1} como bandas de intensidade média nos espectros de Raman de **1** (Figura 2.3), **3a**, e **5** (Tabela 2.2), respectivamente. Nos espectros de FT-IR correspondentes apenas se observam bandas com intensidades fracas a 395 , 394 cm^{-1} e 382 cm^{-1} , respectivamente. Como esperado, para o oxodiperoxo **4**, esta banda característica do grupo *cis*- MoO_2^{2+} não é observada quer no espectro de FT-IR (Figura 2.2), quer no espectro de Raman (Figura 2.3) suportando as atribuições efectuadas nos espectros dos complexos **1**, **3a** e **5**.

Os modos vibracionais de elongação Mo=O e O-O para o complexo MoO(O₂)₂Cl(PyHPzH) (**4**), são claramente distinguíveis no espectro como bandas estreitas com intensidades fortes. O espectro de FT-IR de **4** (Figura 2.2) mostra a banda correspondente ao modo ν Mo=O a 985 cm⁻¹, enquanto que as bandas a 874 e 858 cm⁻¹ são atribuídas para os modos ν (O-O) assimétrico e simétrico, respectivamente. Adicionalmente, quatro bandas atribuídas aos modos de elongação metal-peroxo, ν (Mo-O)_{peroxo}, aparecem tanto no espectro de FT-IR (580, 540, 504 e 454 cm⁻¹, Figura 2.2) como no espectro de Raman (584, 543, 504 e 457 cm⁻¹, Figura 2.3). Os números de onda observados a valores relativamente elevados para o modo ν Mo=O e menores para ν (O-O) (em comparação com os valores normalmente publicados para compostos relacionados do tipo MoO(O₂)₂(L), L ligando neutro N-N-bidentado),[22,29,31] são explicados pela estrutura molecular bastante distinta do complexo **1** (descrito em mais detalhe abaixo). Este compreende um grupo cloro em posição *cis* relativamente ao ligando oxo, um átomo de azoto do grupo pirazole fracamente coordenado ao metal e que se encontra na posição axial *trans* relativamente à ligação Mo=O e, uma interacção por ponte de hidrogénio entre os grupos NH dos anéis pirazole/piridínio e os ligandos peroxo. Como reportado anteriormente para os complexos do tipo MoO(O₂)₂(L')(L''),[32] ligandos doadores em posição *trans* relativamente à ligação Mo=O diminuem a ordem de ligação Mo-O (e, consequentemente, a frequência de elongação de Mo=O) através da doação de densidade electrónica ao metal. No complexo **4**, a fraca coordenação entre o átomo de azoto do pirazole e o centro metálico será compensado pela maior densidade electrónica que será doada pelos grupos oxo, resultando num aumento da ordem de ligação de Mo-O. As bandas identificadas, na Figura 2.3, como L foram atribuídas a vibrações do ligando pypzH; as bandas que não se encontram identificadas no espectro de Raman do complexo **4** (Figura 2.3), encontram-se provisoriamente atribuídas a vibrações fora do plano da ligação (Mo-O)_{peroxo}.

Os cálculos *Ab Initio* preveem que as vibrações ν (Mo-Cl) deverão ser observadas no intervalo 260-316 cm⁻¹ para os complexos **1**, **3a** e **4**. Nos espectros de FT-IR de **1** e **3a** (Figura 2.2), as bandas experimentais observadas a 345 cm⁻¹ e 335 cm⁻¹, respectivamente, foram atribuídas ao modo de vibração ν (Mo-Cl)_{assim}, enquanto que no espectro de Raman de **1** (Figura 2.3), a banda com intensidade forte a 222 cm⁻¹ foi atribuída ao modo de alongamento simétrico da ligação Mo-Cl. Adicionalmente, pelos cálculos *Ab Initio* o modo

de deformação da ligação $\beta\text{Mo-Cl}$ está previsto ocorrer a 180 cm^{-1} para o complexo **4**, inferior ao número de onda previsto de 316 cm^{-1} para o modo $\nu\text{Mo-Cl}$. Por conseguinte, as bandas observadas a 349 cm^{-1} (Figura 2.2) e a 348 cm^{-1} (Figura 2.3) nos espectros de FT-IR e Raman, respectivamente, podem ser atribuídas ao modo $\nu\text{Mo-Cl}$, enquanto que o modo $\beta\text{Mo-Cl}$ é atribuído a uma banda Raman com intensidade forte a 184 cm^{-1} (Figura 2.3). Os modos de alongamento da ligação Mo-N ($\nu\text{Mo-N}$), que surgem a partir da complexação do pypzH ao metal, são esperados aparecer como bandas com intensidade fraca no espectro de Raman de **1**, **3a** e **5**. Apenas no espectro de Raman de **1** a banda de intensidade fraca a 171 cm^{-1} foi atribuída ao modo $\nu\text{Mo-N}$ (Figura 2.3).

Considerando que a banda em Raman a 247 cm^{-1} para **1** (Figura 2.3) não aparece no espectro de Raman de **4** (Figura 2.3), torna-se uma possibilidade atribuí-la ao modo de deformação no plano βMoO_2 , que pelos cálculos *Ab Initio* deverá ocorrer a *ca.* 220 cm^{-1} .

Uma análise detalhada dos espectros vibracionais de **1**, **3a**, **4** e **5**, pypzH e precursores fornece evidências relativas a modificações estruturais no ligando após complexação. A Figura 2.4 mostra como exemplo destas mudanças para o complexo **5**.

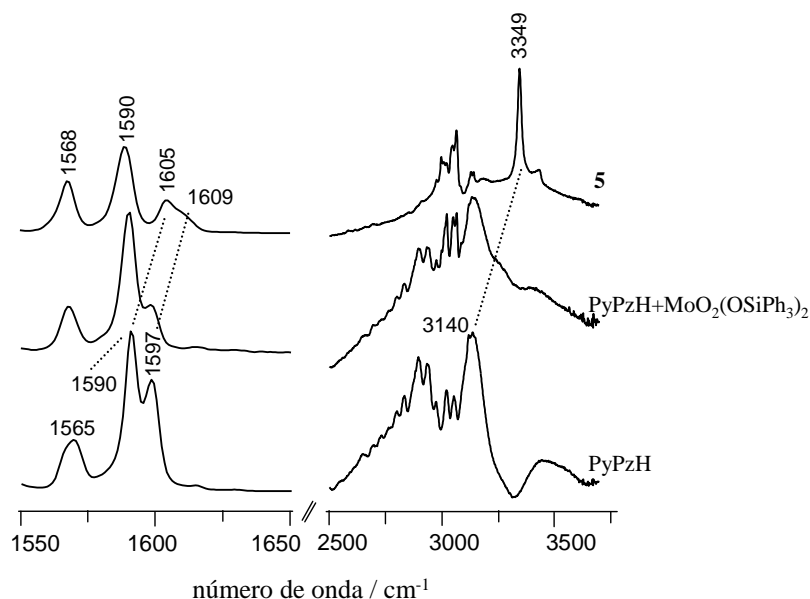


Figura 2.4. Comparação dos espectros de Raman (na região $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ – lado esquerdo) e de FT-IR ($2500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ – lado direito) do ligando pypzH, da soma teórica entre os espectros do ligando e do precursor $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2$, e do $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**).

Na região $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ do espectro de Raman, as bandas resultantes do fragmento N-C-C-N do ligando, as vibrações das ligações C-C do anel piridina e as

vibrações de alongamento da ligação C-N nos anéis, deslocam-se para números de onda superiores, após coordenação do ligando ao centro metálico, o que se encontra de acordo com estudos efectuados anteriormente.[14] Especificamente, as bandas do ligando pypzH a 1565 cm^{-1} (modo de alongamento da ligação C-C entre os anéis piridina e pirazole), 1590 cm^{-1} (modo de alongamento da ligação C-N do anel piridina) e 1597 cm^{-1} (modo de alongamento das ligações C-C do anel piridina) são deslocadas para os 1568, 1605 e 1609 cm^{-1} , respectivamente. Nos espectros obtidos dos complexos **1** e **3a**, observou-se um efeito similar. A banda observada a 1590 cm^{-1} no espectro do complexo **5** pode ser atribuída a um modo de vibração do fragmento $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2$, logo esta banda não é observada nos espectros de Raman dos complexos **1**, **3a** e **4**, uma vez que, o fragmento iónico é o grupo cloro.

A estrutura cristalina de **4** (ver 2.2.5. Descrição das estruturas cristalinas), resolvida por difracção de raio-X, mostra que o átomo de azoto do anel da piridina se encontra protonado. Os cálculos *ab initio* prevêm que esta protonação deverá implicar um desvio das bandas mencionadas acima para valores de número de onda superiores. Assim, no espectro de Raman observam-se bandas por volta dos 1570, 1610 e 1634 cm^{-1} .

O espectro de FT-IR obtido para o complexo $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**) revela um outro efeito da complexação do ligando, observado também nos outros complexos. A banda atribuída ao modo de alongamento do grupo N-H do anel pirazole desloca-se dos 3140 cm^{-1} (pypzH) para os 3349 cm^{-1} para o complexo **5**, 3287 cm^{-1} para o complexo **4**, 3252 cm^{-1} para o complexo **3a**, e 3258 cm^{-1} para o complexo **1**. Estes diferentes deslocamentos podem ser explicados pela quebra e formação de diferentes ligações de hidrogénio intermoleculares. Na verdade, a quebra de fortes ligações de hidrogénio intermoleculares N-H...N é esperada para as moléculas de pypzH, como resultado das restrições geométricas impostas pela formação do complexo promovendo o deslocamento dos modos de vibração para valores de frequência maiores. A evidência estrutural por raio-X de cristal único (ver 2.2.5. Descrição das estruturas cristalinas) para a presença de ligações de hidrogénio intermoleculares envolvendo o grupo N-H do pirazole aparece para **3a** e **4**, mas não para **5**, o que explica o maior deslocamento das bandas observado neste espectro, em que o grupo N-H é considerado livre. Para os outros dois complexos, é esperado que as ligações de hidrogénio intermoleculares enfraqueçam a ligação N-H e, portanto, que ocorra uma diminuição do valor de frequência do modo de alongamento.

2.2.5. Descrição das estruturas cristalinas

$[MoO_2Cl_2(pypzH)] \cdot pyHpzHCl$ (**2**)

Uma alíquota de éter dietílico numa solução de $MoO_2Cl_2(pypzH)$ (**1**) em diclorometano originou, sensivelmente, após duas semanas, uma pequena quantidade de cristais amarelos, identificados por difracção de raios-X de cristal único como o complexo $[MoO_2Cl_2(pypzH)] \cdot pyHpzHCl$ (**2**). Este é um co-cristal composto pelo complexo discreto $MoO_2Cl_2(pypzH)$ (Figura 2.5) e um sal de cloreto de 2-[3(5)-pirazolil]piridínio ($pyHpzHCl$).

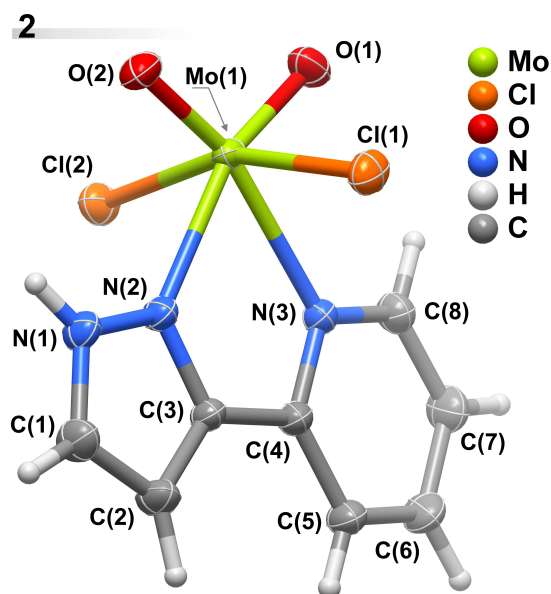


Figure 2.5. Representação esquemática da unidade molecular $[MoO_2Cl_2(pypzH)]$ presente no composto $[MoO_2Cl_2(pypzH)] \cdot pyHpzHCl$ (**2**). Os átomos de hidrogénio são representados como pequenas esferas com raio arbitrário, e os restantes átomos apresentam-se como elipsóides térmicas desenhadas com um nível de probabilidade de 50%. A representação ilustra a legenda de todos os átomos que compõem a primeira esfera de coordenação.

Uma pesquisa na literatura e na *Cambridge Structural Database* (CSD, versão 5.3.1, Novembro 2009) revelam que os complexos do tipo $MoO_2X_2L_n$, em que o ligando L (ou ligandos L, quando $n = 2$) contém um, ou mais, do que um átomo de azoto, e o grupo X é um halogéneo, são bastante comuns.[6,7,9,14,33-42] No entanto, tendo em consideração a

investigação efectuada no decurso deste trabalho, **2** constitui o primeiro exemplo caracterizado de um composto cuja entidade química desejada, o complexo Mo^{VI} , se encontra incorporado dentro de uma matriz supramolecular de sais de ligações de hidrogénio.

A estrutura contém um centro de molibdénio cristalográfico independente, ligado a dois grupos oxo terminais [$\text{Mo}=\text{O}$: 1.6959(12) e 1.6972(12) Å], a um ligando N-N-bidentado de azoto, o 2-[3(5)-pirazolil]piridina (pypzH) [$\text{Mo}-\text{N}$: 2.2824(12) e 2.3492(13) Å; com o ângulo N-Mo-N de 68.82(4)°] e dois átomos de cloro axialmente coordenados [$\text{Mo}-\text{Cl}$: 2.3679(4) e 2.3784(4) Å]. A esfera de coordenação total, $\{\text{MoCl}_2\text{N}_2\text{O}_2\}$, assemelha-se a um octaedro bastante distorcido, para o qual os ângulos octaédricos internos *cis* e *trans* variam entre 68.82(4) a 107.12(6)°, e de 160.276(15) a 161.17(6)°, respectivamente (Tabela 2.3).

Tabela 2.3. Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) para o ambiente de coordenação do Mo^{VI} presente no complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$ (**2**).

Mo(1)–O(1)	1.6972(12)	Mo(1)–N(3)	2.3492(13)
Mo(1)–O(2)	1.6959(12)	Mo(1)–Cl(1)	2.3786(4)
Mo(1)–N(2)	2.2824(12)	Mo(1)–Cl(2)	2.3679(4)
O(1)–Mo(1)–Cl(1)	94.17(4)	O(2)–Mo(1)–N(3)	160.44(5)
O(1)–Mo(1)–Cl(2)	95.92(4)	N(2)–Mo(1)–Cl(1)	81.91(3)
O(1)–Mo(1)–N(2)	161.17(6)	N(2)–Mo(1)–Cl(2)	83.08(3)
O(1)–Mo(1)–N(3)	92.41(5)	N(2)–Mo(1)–N(3)	68.82(4)
O(2)–Mo(1)–O(1)	107.12(6)	N(3)–Mo(1)–Cl(1)	81.79(3)
O(2)–Mo(1)–Cl(1)	95.45(5)	N(3)–Mo(1)–Cl(2)	80.89(3)
O(2)–Mo(1)–Cl(2)	97.70(4)	Cl(2)–Mo(1)–Cl(1)	160.276(15)
O(2)–Mo(1)–N(2)	91.62(5)		

Este ambiente de coordenação assemelha-se, significativamente, ao das estruturas descritas na literatura, nas quais o plano equatorial do octaedro é constituído pelos grupos oxo e pelo ligando orgânico; os ângulos *trans* da ligação Cl-Mo-Cl variam entre *ca.* 157 e 163°.[6,7,14,37-40,42] Uma excepção é o composto descrito por Dreisch *et al.*, o $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{tmen})$, em que tmen é o ligando N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, no qual todos os pares de átomos doadores estão por sua vez a ocupar posições *cis* dentro do

octaedro de coordenação; o ângulo da ligação Cl-Mo-Cl desta estrutura encontra-se a *ca.* 87.5°.[41]

O complexo Mo^{VI} encontra-se envolvido directamente nas interações de ligações de hidrogénio com as espécies carregadas do sal supramolecular (não se apresenta imagem): o grupo N-H do ligando pypzH coordenado doa o seu hidrogénio para o balanço de carga do cloreto que, por sua vez, recebe também um hidrogénio do anel piridínio protonado do sal 2-[3(5)-pirazolil]piridínio. Apesar das distâncias N-H...Cl serem relativamente longas (> 3 Å), as interacções aproximam-se da linearidade com ângulos superiores a 160° (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Geometria da ligação de hidrogénio (distâncias em Å e ângulos em graus) relativa ao complexo [MoO₂Cl₂(pypzH)]·pyHpzHCl (**2**).

D-H...A	<i>d</i> (D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...Cl(3)	3.0598(14)	170(2)
N(4)-H(4)...N(5) ⁱ	2.911(2)	133(2)
N(6)-H(6)...Cl(3) ⁱⁱ	3.0405(13)	164(2)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:
(i) 2-x, 1-y, 1-z; (ii) x, 1+y, z.

A estrutura supramolecular é expandida por um factor gráfico $R_2^2(6)$ [43], envolvendo os anéis de pirazolilo adjacentes e as fortes interacções π - π de empilhamento entre os vizinhos pypzH que se encontram espacialmente próximos.

$[Mo_2O_4(\mu_2-O)Cl_2(pypzH)_2] \cdot CH_3CN$ (**3a**), $[Mo_2O_4(\mu_2-O)Cl_2(pypzH)_2]$ (**3b**), $[Mo_2O_4(\mu_2-O)Cl_2(pypzH)_2] \cdot 2THF$ (**3c**)

A recristalização por difusão de vapor de éter dietílico, em soluções de MoO₂Cl₂(pypzH) (**1**) em acetonitrilo, diclorometano e THF, careceu de longos períodos de tempo (até 4 meses) e deu origem a três estruturas cristalinas diméricas do tipo díoxo- μ -oxo distintas: [Mo₂O₄(μ_2 -O)Cl₂(pypzH)₂]·CH₃CN (**3a**), [Mo₂O₄(μ_2 -O)Cl₂(pypzH)₂] (**3b**) e [Mo₂O₄(μ_2 -O)Cl₂(pypzH)₂]·2THF (**3c**), respectivamente (*vide* Capítulo 7, para detalhes experimentais). Nos parágrafos seguintes, será dado maior ênfase à estrutura livre de

solvente **3b** e a que foi isolada com acetonitrilo **3a** (Figura 2.6), dado que a estrutura **3c** apresentar similaridades com a **3b**.

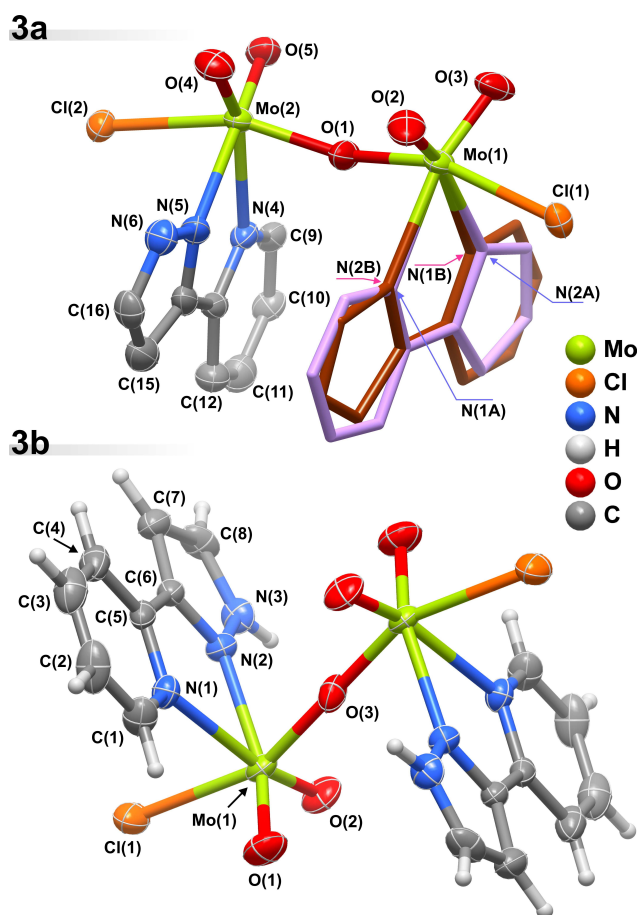


Figure 2.6. Representação esquemática das unidades moleculares $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]$ presente nos compostos $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**) e $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]$ (**3b**). Os átomos de hidrogénio são representados como pequenas esferas com raio arbitrário, e os restantes apresentam-se como elipsóides térmicas desenhadas com um nível de probabilidade de 50%. A legenda apresenta todos os átomos que compõem a primeira esfera de coordenação. A estrutura **3a** mostra duas sobreposição cristalográficas, desenhadas a cor castanha e violeta, do ligando 2-[3(5)-pirazolil]piridina. Para os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ambiente de coordenação do Mo^{VI} do octaedro distorcido $\{\text{MoClN}_2\text{O}_3\}$ ver Tabelas 2.5 e 2.6.

Tabela 2.5. Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) para os dois ambientes de coordenação do Mo^{VI} presentes no complexo [Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂]-CH₃CN (**3a**).

Mo(1)–O(1)	1.868(4)	Mo(2)–O(1)	1.902(4)
Mo(1)–O(2)	1.699(5)	Mo(2)–O(4)	1.702(5)
Mo(1)–O(3)	1.716(5)	Mo(2)–O(5)	1.697(4)
Mo(1)–N(1A)	2.313(5)	Mo(2)–N(4)	2.336(5)
Mo(1)–N(1B)	2.309(5)	Mo(2)–N(5)	2.313(5)
Mo(1)–N(2A)	2.309(5)	Mo(2)–Cl(2)	2.4254(16)
Mo(1)–N(2B)	2.313(5)		
Mo(1)–Cl(1)	2.4449(18)		
O(1)–Mo(1)–N(1A)	81.4(7)	O(1)–Mo(2)–N(4)	79.99(19)
O(1)–Mo(1)–N(2A)	85.7(4)	O(1)–Mo(2)–N(5)	85.76(19)
O(1)–Mo(1)–N(1B)	81.4(4)	O(1)–Mo(2)–Cl(2)	158.55(14)
O(1)–Mo(1)–N(2B)	81.9(8)	O(4)–Mo(2)–O(1)	101.8(2)
O(1)–Mo(1)–Cl(1)	159.30(14)	O(4)–Mo(2)–N(4)	154.6(2)
O(2)–Mo(1)–O(1)	100.5(2)	O(4)–Mo(2)–N(5)	86.5(2)
O(2)–Mo(1)–O(3)	106.9(3)	O(4)–Mo(2)–Cl(2)	93.86(18)
O(2)–Mo(1)–N(1A)	92.8(4)	O(5)–Mo(2)–O(1)	98.1(2)
O(2)–Mo(1)–N(2A)	159.8(4)	O(5)–Mo(2)–O(4)	106.0(2)
O(2)–Mo(1)–N(1B)	158.7(5)	O(5)–Mo(2)–N(4)	98.7(2)
O(2)–Mo(1)–N(2B)	89.3(5)	O(5)–Mo(2)–N(5)	165.8(2)
O(2)–Mo(1)–Cl(1)	91.14(19)	O(5)–Mo(2)–Cl(2)	91.44(16)
O(3)–Mo(1)–O(1)	101.2(2)	N(4)–Mo(2)–Cl(2)	79.60(13)
O(3)–Mo(1)–N(2A)	90.5(4)	N(5)–Mo(2)–N(4)	68.34(19)
O(3)–Mo(1)–N(2B)	162.5(5)	N(5)–Mo(2)–Cl(2)	80.68(14)
O(3)–Mo(1)–N(1A)	159.2(4)		
O(3)–Mo(1)–N(1B)	93.4(4)		
O(3)–Mo(1)–Cl(1)	91.64(17)		
N(1A)–Mo(1)–Cl(1)	81.0(6)		
N(2A)–Mo(1)–N(1A)	69.0(5)		
N(2A)–Mo(1)–Cl(1)	77.9(4)		
N(1B)–Mo(1)–N(2B)	69.9(5)		
N(1B)–Mo(1)–Cl(1)	81.6(4)		
N(2B)–Mo(1)–Cl(1)	81.2(8)		

Tabela 2.6. Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) para o ambiente de coordenação do Mo^{VI} presente no complexo [Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂] (**3b**).

Mo(1)–O(1)	1.694(2)	Mo(1)–N(1)	2.333(2)
Mo(1)–O(2)	1.705(2)	Mo(1)–N(2)	2.299(2)
Mo(1)–O(3)	1.8700(3)	Mo(1)–Cl(1)	2.4154(9)
O(1)–Mo(1)–N(1)	93.85(11)	O(2)–Mo(1)–N(2)	90.20(10)
O(1)–Mo(1)–O(2)	106.84(12)	O(3)–Mo(1)–Cl(1)	156.95(2)
O(1)–Mo(1)–O(3)	99.07(9)	O(3)–Mo(1)–N(1)	78.62(6)
O(1)–Mo(1)–Cl(1)	91.55(9)	O(3)–Mo(1)–N(2)	81.83(6)
O(1)–Mo(1)–N(2)	162.28(11)	N(1)–Mo(1)–Cl(1)	80.32(6)
O(2)–Mo(1)–O(3)	101.27(9)	N(2)–Mo(1)–Cl(1)	81.94(6)
O(2)–Mo(1)–Cl(1)	95.05(9)	N(2)–Mo(1)–N(1)	68.87(9)
O(2)–Mo(1)–N(1)	158.96(10)		

A descrição das características estruturais e as propriedades diméricas do complexo Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pzH)₄ realizada no grupo de investigação[20] foram ao encontro da estrutura Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(dmf)₄ (dmf= dimetilformamida), publicada por Atovmyan e colaboradores, no início dos anos 1970.[44]

Cada um dos centros de molibdénio(VI) dos complexos **3a-c** estão coordenados a dois grupos oxo terminais [Mo=O: varia entre 1.6925(19) e 1.716(5) Å], a uma ponte de oxigénio, μ₂-O, [Mo–O: varia entre 1.8665(2) e 1.902(4) Å], ao ligando pypzH [Mo–N: varia entre 2.299(2) e 2.364(2) Å; N–Mo–N: ângulo encontra-se no intervalo 68.34(19)-69.9(5)°, e a um cloreto [Mo–Cl: varia entre 2.4080(8) e 2.4449(18) Å]. Os ambientes assemelham-se a octaedros altamente distorcidos, {MoClN₂O₃}, cujas características geométricas concordam relativamente bem com as já descritas.[20,37,44]

Tanto na estrutura livre de solvente Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂ (**3b**), como na estrutura solvatada com THF, [Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂·2THF (**3c**), os centros são simétricos, com o oxigénio central em ponte, μ₂-O, localizado no centro de inversão da molécula, conferindo uma separação intermetálica Mo···Mo de 3.7401(5) e 3.733(0) Å, respectivamente. A distância análoga para o complexo não centrossimétrico **3a** é relativamente inferior, de 3.6900(11) Å, devido à própria distorção do ângulo associado à ponte. De facto, enquanto nos complexos centrossimétricos a ponte μ₂-O é completamente linear, o complexo **3a** presume um ângulo de 156.3(3)°, que promove uma distância intermetálica menor. Gupta *et al.* publicaram também um complexo não-centrossimétrico,

com o correspondente ângulo distorcido [148.87(14)°] (Figura 2.7) e a distância intermetálica [ca. 3.64 Å] concordante com os valores encontrados para o complexo [Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂].CH₃CN (**3a**).[37]

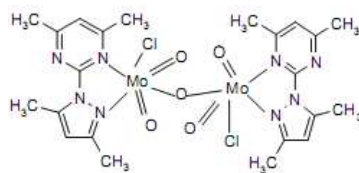


Figura 2.7. Representação esquemática do complexo obtido por Gupta *et al.*[37]

A distinção mais notável entre os complexos [Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂].CH₃CN (**3a**), [Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂] (**3b**) e [Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂].2THF (**3c**) está relacionada com a rotação recíproca individual de cada octaedro {MoClN₂O₃}. Seria de esperar que as moléculas orgânicas nestes complexos se posicionassem tão longe quanto possível, a fim de reduzir a pressão estérica sobre o complexo. No entanto, enquanto este é o caso das estruturas **3b** e **3c** que possuem os ligandos pypzH localizados em posições opostas do vector direccional Cl→μ₂-O→Cl, na estrutura **3a**, estes ligandos encontram-se no mesmo lado. Da mesma forma que na estrutura publicada por Gupta *et al.*,[37] os ligandos orgânicos (Figura 2.7) estão aproximadamente posicionados no mesmo lado que o vector Cl→μ₂-O→Cl (que estão, de facto, ligeiramente distorcidos mutuamente devido à presença dos grupos metilo, substituintes no grupo aromático). Nesta estrutura e no complexo **3a** as unidades orgânicas apresentam desordem, posicionando-se em duas posições distintas (Figura 2.6). Uma vez que a distância entre os planos médios do pypzH coordenado em **3a** é superior ca. 4 Å poder-se-á excluir a existência de interações π-π de empacotamento entre vizinhos pypzH coordenados.

O empacotamento cristalino dos compostos **3a-c** é fortemente mediado pelas diversas interações de hidrogénio, que diferem significativamente entre os membros da série. Na estrutura solvatada [Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂].2THF (**3c**), o ligando pypzH doa o seu átomo de hidrogénio a uma molécula de solvente vizinha (Tabela 2.7), com o estreitamento do empacotamento entres os complexos adjacentes a ser, essencialmente, mediado por diversas cooperativas, mas fracas, interações N-H...O.

Tabela 2.7. Geometria da ligação de hidrogénio (distâncias em Å e ângulos em graus) relativa ao complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pzpyH})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**3c**).

D–H...A	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(1)–H(1A)...O(4) ⁱⁱ	2.690(3)	174(1)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:
(ii) $I+x, y, z$.

Por sua vez, o complexo solvatado **3a** apresenta maior quantidade de contactos supramoleculares através de várias ligações de hidrogénio fortes e altamente direccionais N–H...O e N–H...Cl, conectando os complexos moleculares adjacentes (Tabela 2.8). Nesta estrutura a molécula de solvente encontra-se encapsulada e unicamente envolvida na rede de interações fracas de ligações de hidrogénio formada pelos complexos.

Tabela 2.8. Geometria da ligação de hidrogénio (distâncias em Å e ângulos em graus) relativa ao complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**).

D–H...A	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(3A)–H(3C)...O(2) ⁱ	2.906(11)	153(11)
N(3B)–H(3D)...O(3) ⁱⁱ	2.985(14)	158(13)
N(6)–H(6A)...Cl(1) ⁱⁱ	3.221(6)	140(6)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:
(i) $2-x, 1-y, 1-z$; (ii) $x, 1+y, z$.

Em **3b**, os complexos adjacentes estão envolvidos em ligações de hidrogénio do tipo N–H...O (Tabela 2.9) formando um gráfico $\text{R}_2^2(10)$,^[43] que está na origem da formação de uma estrutura supramolecular unidimensional. As ligações entre as cadeias vizinhas, nesta estrutura, encontram-se asseguradas por um forte deslocamento de interações π - π .

Tabela 2.9. Geometria da ligação de hidrogénio (distâncias em Å e ângulos em graus) relativa ao complexo $\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2$ (**3b**).

D–H...A	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(3)–H(3A)...O(2) ⁱⁱ	2.842(3)	162(1)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:
(ii) $2-x, 1-y, 1-z$.

[MoO(O₂)₂Cl(pyHpzH)] (4)

É de realçar que o oxodiperoxocomplexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**), ao contrário dos complexos **2** e **3**, foi obtido de forma reprodutível sempre ao final de, sensivelmente, 5 meses de recristalização. De tal modo que foi possível colectar uma quantidade suficiente de composto para ser caracterizado pelos métodos usuais (ver detalhes experimentais no Capítulo 7). A unidade assimétrica de $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**) é composta por um complexo mononuclear Mo^{VI} aniónico, $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]^-$, contra-balançado com o catião 2-[3(5)-pirazolil]piridínio (o ligando orgânico possui o átomo de azoto do anel da piridina protonado), como mostra a Figura 2.8.

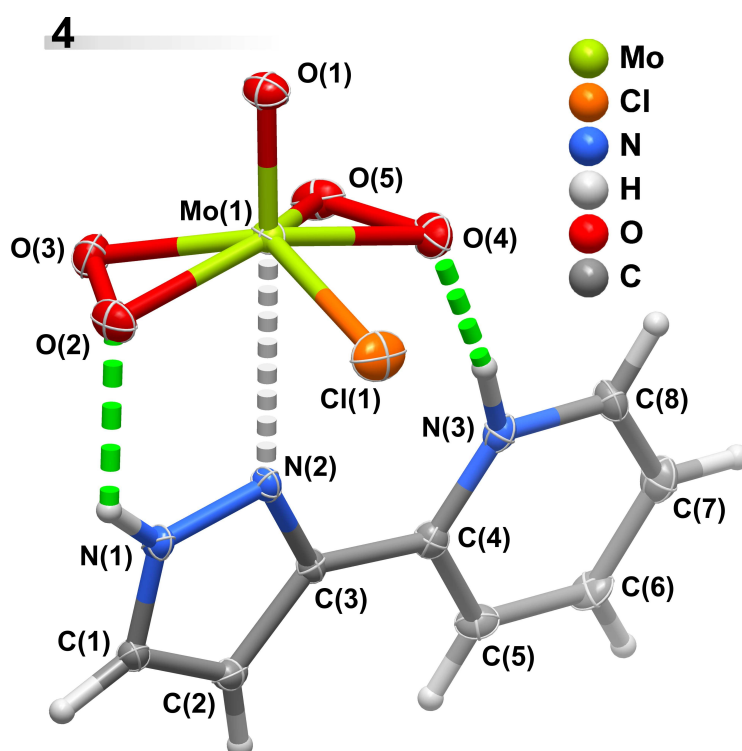


Figura 2.8. Representação esquemática da unidade molecular $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ presente em **4**. Os átomos de hidrogénio são representados como pequenas esferas com raio arbitrário, e os restantes apresentam-se como elipsóides térmicas desenhadas com um nível de probabilidade de 50%. A representação ilustra a legenda de todos os átomos que compõem a primeira esfera de coordenação. Para os comprimentos e ângulos de ligação seleccionados para o ambiente de coordenação tetraédrico distorcido e do Mo^{VI} , e para detalhes geométricos nas interações de ligação de hidrogénio representadas (linha verde a tracejada), ver Tabelas 2.10 e 2.11.

Embora os complexos mononucleares discretos contendo núcleos do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$, [4,45-51], ou $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{X}$ [52-57] (em que X é um átomo de halogénio) sejam relativamente comuns, o fragmento aniónico encontrado em **4** é deveras único, uma vez que constitui, tanto quanto nos permitiu investigar na literatura, o primeiro exemplo de um oxodiperoxocomplexo de molibdénio (VI) coordenado a um halogénio e a interagir ligeiramente com um ligando orgânico, o pypzH.

Cristalograficamente, o centro independente de Mo^{VI} encontra-se ligado directamente a dois grupos peroxo [$\text{Mo}-\text{O}$: as ligações variam de 1.931(4) a 1.961(4) Å] (Tabela 2.10), a um grupo oxo em posição terminal [$\text{Mo}=\text{O}$: 1.671(4) Å] e a um átomo de cloro [$\text{Mo}-\text{Cl}$: 2.3710(18) Å], com o ambiente de coordenação, $\{\text{MoClO}_5\}$, assemelhando-se a um tetraedro altamente distorcido, considerando que o centro de gravidade dos grupos peroxo são os vértices do poliedro. Nesta simplificação, os ângulos tetraédricos internos variam no intervalo 100.1-129.6°.

Tabela 2.10. Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) para o ambiente de coordenação Mo^{VI} presente no complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**).

Mo(1)–O(1)	1.671(4)	Mo(1)–O(4)	1.961(4)
Mo(1)–O(2)	1.942(4)	Mo(1)–O(5)	1.933(4)
Mo(1)–O(3)	1.931(4)	Mo(1)–Cl(1)	2.3710(18)
O(1)–Mo(1)–O(2)	104.08(19)	O(3)–Mo(1)–O(4)	131.2(2)
O(1)–Mo(1)–O(3)	102.3(2)	O(3)–Mo(1)–O(5)	88.8(2)
O(1)–Mo(1)–O(4)	102.7(2)	O(3)–Mo(1)–Cl(1)	128.05(14)
O(1)–Mo(1)–O(5)	102.9(2)	O(4)–Mo(1)–Cl(1)	87.36(16)
O(1)–Mo(1)–Cl(1)	100.09(17)	O(5)–Mo(1)–O(2)	130.1(2)
O(2)–Mo(1)–O(4)	153.01(19)	O(5)–Mo(1)–O(4)	44.9(2)
O(2)–Mo(1)–Cl(1)	84.44(15)	O(5)–Mo(1)–Cl(1)	130.31(15)
O(3)–Mo(1)–O(2)	44.80(19)		

Como mencionado acima, a característica mais marcante desta estrutura reside na interacção do catião 2-[3(5)-pirazolil]piridínio com a unidade aniónica de molibdénio (Figura 2.10). A interacção directa do átomo de azoto N(2) do grupo pirazolilo com o centro de molibdénio ($\text{Mo}\cdots\text{N}$ *ca.* 2.82 Å) é reforçada pela existência de duas ligações de

hidrogénio periféricas e fortes N-H...O envolvendo os grupos N-H e os grupos peroxo (Tabela 2.11). O grupo N-H do anel pirazolilo estabelece uma conexão adicional (através de pontes de hidrogénio), com o complexo aniónico relativamente simétrico, formando um gráfico com o factor $R_2^2(4)[43]$ (não apresentado), que é a base para um arranjo supramolecular de complexos diméricos na estrutura cristalina **4**.

Tabela 2.11. Geometria da ligação de hidrogénio (distâncias em Å e ângulos em graus) relativa ao complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**).

D-H...A	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(1)–H(1)···O(2)	2.738(6)	128(1)
N(1)–H(1)···O(2) ⁱ	2.898(6)	144(1)
N(3)–H(3)···O(4)	2.679(6)	168(7)
N(3)–H(3)···O(5)	3.147(6)	131(6)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:
(i) $-x, 1-y, 1-z$.

$[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})]$ (**5**)

Os complexos de molibdénio com grupos trifenilssiloxanos (OSiPh_3) na primeira esfera de coordenação não são muito comuns.[38,58-63] Os complexos publicados cuja descrição mais se aproxima do complexo $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})]$ (**5**) são $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(4,4'\text{-di-tert-butil-2,2'-bipy})]$,[38] $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{phen})]$ e $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{py})_2]$ (em que phen= 1,10-fenantrolina e py= piridina).[61]

Tal como encontrado para o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$ (**2**), a unidade assimétrica de **5** possui um único centro de Mo^{VI} , exibindo uma coordenação geométrica octaédrica altamente distorcida $\{\text{MoN}_2\text{O}_4\}$, na qual o plano equatorial é composto por dois grupos oxo terminais $[\text{Mo}=\text{O}]$ de 1.696(3) e 1.701(3) Å e o ligando N,N-bidentado 2-[3(5)-pirazolil]piridina $[\text{Mo}-\text{N}]$ 2.353(4) e 2.407(4) Å; N-Mo-N com o ângulo de 67.08(17)°] (Figura 2.9).

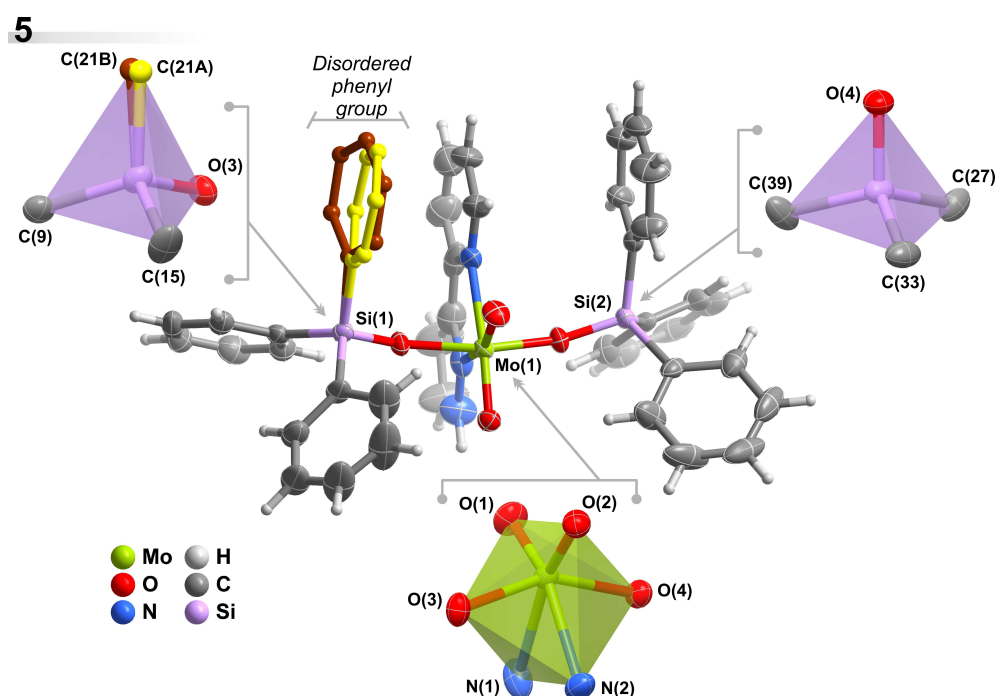


Figura 2.9. Representação esquemática da unidade molecular $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)(\text{pypzH})]$ presente em **5**. Os átomos de hidrogénio são representados como pequenas esferas com raio arbitrário, e os restantes apresentam-se como elipsóides térmicas desenhadas com um nível de probabilidade de 50%, e as duas posições cristalográficas do grupo OSiPh_3 com desordem encontram-se identificadas pelo modo “ball-and-stick” (os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza; taxas de ocupação: — 54.8(6)% and — 45.2(6)%). Para comprimentos e ângulos de ligação, ver Tabela 2.12.

As posições axiais de coordenação do poliedro são ocupadas pelos dois grupos trifenilssiloxano, com as distâncias da ligação Mo-O entre 1.923(3) a 1.937(3) Å. Quando comparado com as características geométricas da esfera de coordenação $\{\text{MoCl}_2\text{N}_2\text{O}_2\}$ da esfera de coordenação de **2**, os comprimentos de ligação Mo-N de **5** são comparativamente superiores (Tabela 2.12). Esta diferença pode ser atribuída à presença dos grupos trifenilssiloxano que, por um lado, enfraquecem as interações Mo-N porque as distâncias da ligação Mo-O são consideravelmente inferiores do que as da ligação Mo-Cl (no complexo **2**) e, por outro lado, pode impor uma maior pressão esteréa próxima do centro de Mo^{VI} (em comparação com os ligandos de cloro no complexo **2**), que irá promover uma redução da força do ligando pypzH (observado também com a diminuição do correspondente ângulo N-Mo-N). Estas considerações estão em consonância com as

observações efectuadas através dos dados de ^1H NMR e FT-IR e Raman, para os complexos **1** e **5**. É igualmente interessante o valor do ângulo O-Mo-O observado no complexo $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})]$ (**5**) $[151.71(14)^\circ]$ ser inferior ao valor do ângulo análogo Cl-Mo-Cl do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$ (**2**) $[160.276(15)^\circ]$, sugerindo que a pressão estérica estabelecida em torno do centro metálico no composto **5**, obriga a uma maior distorção do poliedro. No entanto, este ângulo colectado O-Mo-O encontra-se em boa concordância com os que têm sido observados em estruturas relacionadas e mencionadas acima.[38,61]

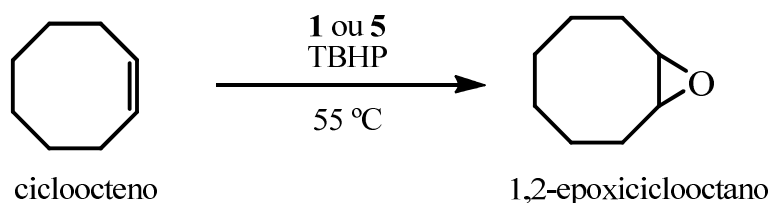
Tabela 2.12. Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) para o ambiente de coordenação de Mo^{VI} e do tetraédra $\{\text{SiC}_3\text{O}\}$ presente no complexo $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})]$ (**5**).

Mo(1)–O(1)	1.701(3)	Si(1)–O(3)	1.620(3)
Mo(1)–O(2)	1.696(3)	Si(1)–C(9)	1.871(5)
Mo(1)–O(3)	1.937(3)	Si(1)–C(15)	1.862(5)
Mo(1)–O(4)	1.923(3)	Si(1)–C(21A)	1.894(3)
Mo(1)–N(1)	2.407(4)	Si(1)–C(21B)	1.897(3)
Mo(1)–N(2)	2.353(4)	Si(2)–O(4)	1.610(3)
		Si(2)–C(27)	1.868(5)
		Si(2)–C(33)	1.866(5)
		Si(2)–C(39)	1.874(5)
O(1)–Mo(1)–O(3)	99.15(15)	Si(1)–O(3)–Mo(1)	142.6(2)
O(1)–Mo(1)–O(4)	99.63(15)	O(3)–Si(1)–C(9)	107.6(2)
O(1)–Mo(1)–N(1)	91.61(17)	O(3)–Si(1)–C(15)	108.4(2)
O(1)–Mo(1)–N(2)	158.65(17)	O(3)–Si(1)–C(21A)	107.7(3)
O(2)–Mo(1)–O(1)	105.49(17)	O(3)–Si(1)–C(21B)	107.9(3)
O(2)–Mo(1)–O(3)	97.83(14)	C(9)–Si(1)–C(21A)	113.1(3)
O(2)–Mo(1)–O(4)	97.31(14)	C(9)–Si(1)–C(21B)	107.3(3)
O(2)–Mo(1)–N(1)	162.90(16)	C(15)–Si(1)–C(9)	109.9(2)
O(2)–Mo(1)–N(2)	95.83(16)	C(15)–Si(1)–C(21A)	109.9(3)
O(3)–Mo(1)–N(1)	79.06(14)	C(15)–Si(1)–C(21B)	115.5(3)
O(3)–Mo(1)–N(2)	76.44(14)	Si(2)–O(4)–Mo(1)	158.5(2)
O(4)–Mo(1)–O(3)	151.71(14)	O(4)–Si(2)–C(27)	108.5(2)
O(4)–Mo(1)–N(1)	79.46(14)	O(4)–Si(2)–C(33)	111.32(19)
O(4)–Mo(1)–N(2)	78.37(13)	O(4)–Si(2)–C(39)	107.4(2)
N(2)–Mo(1)–N(1)	67.08(17)	C(27)–Si(2)–C(39)	109.4(2)
		C(33)–Si(2)–C(27)	107.9(2)
		C(33)–Si(2)–C(39)	112.2(2)

O empacotamento cristalino de **5** é, essencialmente, composto pelo preenchimento eficaz do espaço disponível, com várias interacções C-H $\cdots\pi$ (não apresentado) promovendo uma robustez estrutural. Surpreendentemente, devido ao elevado tamanho molecular dos grupos trifenilssiloxano, estes induzem um aumento de distância entre os complexos vizinhos, e o grupo N-H do ligando pypzH coordenado não se encontra envolvido nas de ligações de hidrogénio, como descrito para os outros complexos.

2.2.6. Estudo catalítico

O desempenho catalítico dos complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**) foram testados na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy8) em fase líquida, utilizando o TBHP como o oxidante, à temperatura de 55 °C, e sem a adição de co-solvente. A razão molar entre catalisador:substrato:oxidante foi de 1:100:150. O único produto obtido da reacção catalítica foi o respectivo epóxido, o óxido de ciclooctano (Esquema 2.6). Na ausência de catalisador, e sob as mesmas condições experimentais, observou-se 5% de conversão do Cy8 às 24 h.



Esquema 2.6

A Figura 2.10 (A) e (B) mostra as curvas cinéticas obtidas para os complexos **1** e **5**, respectivamente.

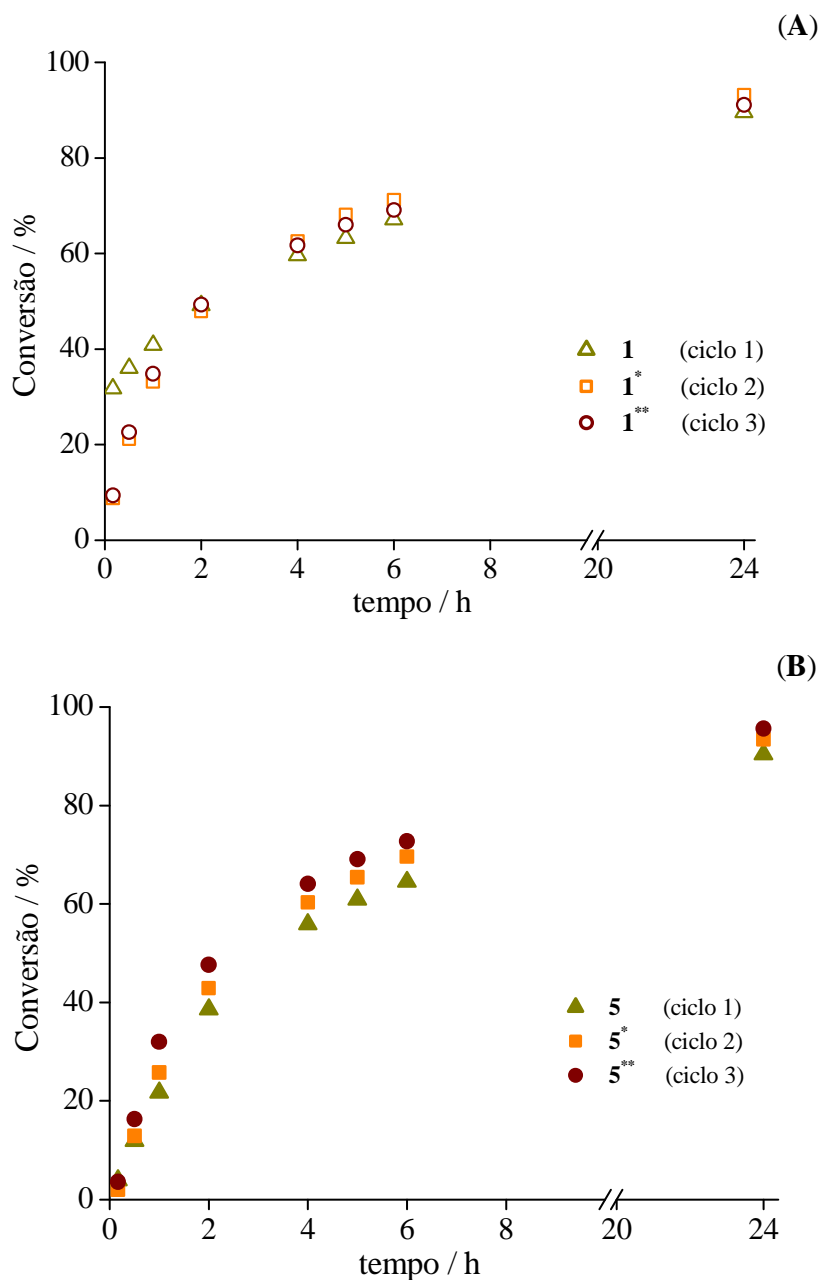


Figura 2.10. Epoxidação do *cis*-cicloocteno (A) na presença do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**), **1*** e **1**** e (B) $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**), **5*** e **5****.

A taxa de reacção inicial é bastante superior para o complexo **1**, com conversões aos 10 minutos de reacção na ordem dos 32% para **1** e 4% para **5**. Contudo, as curvas cinéticas tendem a convergir para tempos de reacção superiores, originando conversões às 6 h / 24 h de *ca.* 69% / 93% para ambos os complexos, como se mostra na Tabela 2.13.

Tabela 2.13. Conversões do *cis*-cicloocteno às 6 e 24 horas, nas condições catalíticas típicas.

	Conversões às 6 h / 24 h (%)		
	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
MoO ₂ Cl ₂ (pypzH) (1)	67 / 90	71 / 93	69 / 91
MoO ₂ (OSiPh ₃) ₂ (pypzH) (5)	65 / 90	70 / 93	73 / 96

Recentemente, foi reportado um comportamento muito similar para *cis*-dioxocomplexos de molibdénio(VI) análogos, com grupos aniónicos do tipo cloro e trifenilssilanos, e pirazolilpiridinas substituídas, nomeadamente 2-(1-butil-3-pirazolil)piridina e etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato, como ligandos bidentados de azoto.[14] Às 24 horas de reacção catalítica, as misturas reaccionais com **1** e **5** apresentavam suspensões, com um sólido branco insolúvel, ou parcialmente solúvel. Este foi facilmente recuperado por centrifugação, como descrito na parte experimental (*vide* Capítulo 7), originando os sólidos designados doravante como **1*** e **5***. Quando efectuado um segundo ciclo catalítico de 24 horas usando estes sólidos (sem adição de complexo), a quantidade de sólido (denominado **1****) recuperado no final da reacção foi de sensivelmente 90% relativamente à quantidade inicial colocada no reactor. A Figura 2.10 mostra também as curvas cinéticas obtidas para o segundo e terceiro ciclos levadas a cabo usando os sólidos **1*/5*** e **1**/5****; os sólidos recuperados no final do terceiro ciclo foram designados por **1***/5*****. As curvas para os complexos **5**, **5*** e **5**** são semelhantes, mostrando apenas uma ligeira tendência para originar conversões superiores pela seguinte ordem **5**** > **5*** > **5**. As curvas para **1*** e **1**** são praticamente idênticas, e bastante similares às obtidas para o complexo **5****. O complexo **1** apresenta uma maior taxa inicial de reacção, mas após 2 h a curva começa a convergir.

A taxa de reacção inicial baixa que se observa para **1***, quando comparado com **1**, poderá dever-se à presença de uma fracção de espécies activas dissolvidas no primeiro ciclo com **1**. Tal facto foi suportado com o ensaio de lixiviação realizado (como se encontra descrito na secção experimental) para o complexo **1**, que originou um incremento de 17% na conversão entre a primeira e as seis horas de reacção, em comparação com o aumento de 26% quando o sólido não é separado.

A solução de cor amarela pálida filtrada ao final de 1 hora, é consistente com a presença de complexos de molibdénio(VI) (ver, como exemplo, os compostos **1-4** preparados neste capítulo). As tentativas para caracterizar ou isolar as espécies em solução foram preteridas devido às baixas concentrações envolvidas das mesmas. Para investigar a natureza homo/heterogénea das reacções catalíticas foram efectuados testes de lixiviação para os sólidos recuperados **1*** e **5***. A Figura 2.11 mostra os resultados desses ensaios bem como as curvas cinéticas obtidas para **1*** e **5*** (ou seja, sem o passo de filtração à 1 hora de reacção).

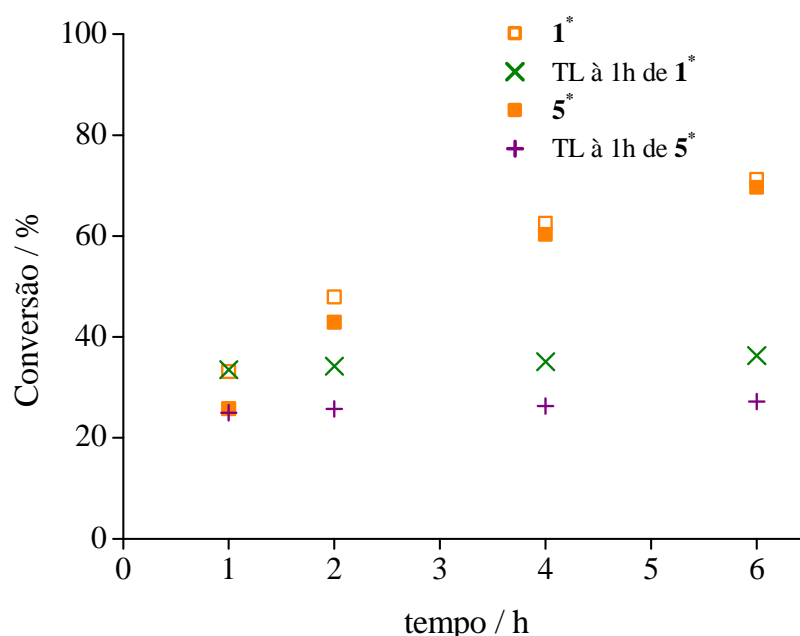


Figura 2.11. Epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença do sólido **1*** e **5***. As reacções definidas por \times e $+$ correspondem aos testes de lixiviação realizados à 1 h de reacção com os complexos **1*** e **5***, respectivamente.

Para **1*** e **5***, após separação do sólido ao final de 1 hora de reacção, a reacção do Cy8 é insignificante até às 6 horas, sugerindo que a natureza da reacção é essencialmente heterogénea. Este efeito é consistente com a aparente boa reciclagem dos dois sólidos (cf. as curvas cinéticas para **1*/1**** e **5*/5****). Num ciclo catalítico separado, usando uma menor quantidade de **1*** (0.7 g/L em vez de 8.1 g/L), as conversões às 6 h/24 h (55%/79%) foram inferiores às obtidas com quantidades superiores (71%/93%, Tabela 2.13).

Caracterização dos sólidos

Na reacção catalítica com o complexo $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**), foi detectado no meio reaccional, por GC-MS, a presença do composto trifenilsilanol (Ph_3SiOH), indicando que ocorreu hidrólise das ligações Mo-OSiPh_3 , provavelmente devido à presença de água na mistura reaccional, proveniente da solução de TBHP em decano, que contém até 4% de água. Por sua vez, a hidrólise das ligações Mo-Cl no complexo **1** darão origem a HCl , que não é detectável por GC-MS. Foram efectuados os espectros de FT-IR, em ATR, para todos os sólidos recuperados do terceiro ciclo catalítico e designados por **1***** e **5*****, apresentados na Figura 2.12.

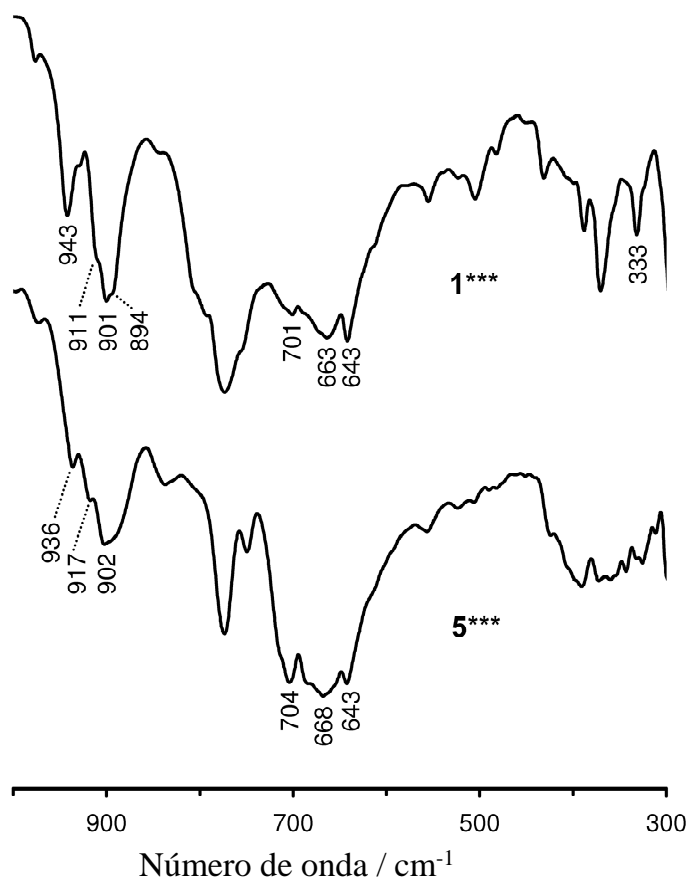


Figura 2.12. Espectros de FT-IR ATR, no intervalo $300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ para os sólidos recuperados **1***** e **5*****.

Os espectros obtidos para os complexos **5***, **5**** e **5***** são essencialmente idênticos entre si, contudo muito diferentes do espectro de **5**. Assim, a completa perda dos grupos de trifenilssiloxano é confirmada com o desaparecimento de bandas fortes a 1115 e 508 cm^{-1} ,

atribuídas aos modos de vibração $\nu\text{Si-O}$ e à vibração do Cl relativamente ao anel aromático, respectivamente. A banda com intensidade fraca a 462 cm^{-1} para **5** ($\nu\text{Mo-O}_{\text{assim}}$) também não aparece no espectro do complexo **5***. Nos espectros de FT-IR ATR dos sólidos recuperados são observadas novas bandas, incluindo um ombro a 936 cm^{-1} , e bandas sobrepostas entre os 625 e os 725 cm^{-1} , com máximos a 643 , 668 e 704 cm^{-1} . O ombro observado a 936 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo $\nu\text{Mo=O}$, enquanto as outras bandas se devem provavelmente ao modo $\nu(\text{Mo-O-Mo})$, sendo indicativas da formação de um cluster óxido de molibdénio ou um polímero.

A comparação entre os espectros de **1** e **1*** mostra modificações significativas. Na região entre $850\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, o par de bandas de intensidade forte correspondente ao modo $\nu\text{Mo=O}$ a $906/940\text{ cm}^{-1}$, é substituído pelas bandas a 901 e 943 cm^{-1} , com ombros a *ca.* 894 e 911 cm^{-1} . A banda com intensidade média, atribuída ao modo $\nu\text{Mo-Cl}$, a 345 cm^{-1} que aparece no espectro de **1**, é substituída por uma banda de intensidade fraca a 333 cm^{-1} , que corresponde com o número de onda da banda do modo $\nu\text{Mo-Cl}$ observado para o dímero com ponte dioxo- μ -oxo **3a**. Por outro lado, de acordo com o observado no espectro do complexo **5***, ocorre uma sobreposição de várias bandas de absorção na região dos $625\text{-}725\text{ cm}^{-1}$, que ganham intensidade do espectro do complexo **1*** para o espectro do complexo **1*****, com valores máximos (643 , 665 e 702 cm^{-1}) concordantes com os observados para o complexo **5***. Estas observações indicam que também terá ocorrido a formação de um tipo de cluster óxido de molibdénio, ou um polímero semelhante ao composto **5***. Se a banda a 333 cm^{-1} é devida ao modo $\nu\text{Mo-Cl}$, pode então indicar que a hidrólise da ligação Mo-Cl é mais lenta que a observada para a ligação Mo-OSiPh₃, resultando na formação de produtos diméricos e/ou oligoméricos, com algumas ligações Mo-Cl ainda intactas. Como referido a parcial solubilidade do complexo **1** em solventes polares, comparada com a solubilidade de **5**, poderá ser um factor que contribui para essas diferenças.

Os espectros obtidos para todos os sólidos recuperados contêm várias bandas com intensidades médias/fracas na região dos $1000\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas a vibrações do ligando. Em particular, a presença das bandas a 1571 e 1611 cm^{-1} sugere fortemente que o ligando bidentado permanece coordenado ao centro metálico, tal como nos complexos de partida **1** e **5**. A ausência de uma banda adicional de intensidade forte que aparece por volta dos 1630 cm^{-1} (observado nos complexos **2** e **4**) significa, provavelmente, que o átomo de

azoto da piridina não se encontra protonado. Por último, os espectros não revelam a presença de bandas características de espécies do tipo peroxo excluindo, consequentemente, a presença de complexos do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{PyHPzH})$ (**4**), ou espécies oxodiperoxo tais como $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pypzH})$.

2.3. Conclusões

Os dioxocomplexos de molibdénio(VI) $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**) foram sintetizados e descritos pelos métodos usuais de caracterização. Os espectros vibracionais experimentais obtidos foram apoiados, bem como as atribuições das bandas por cálculos *ab initio*. O complexo **5** foi adicionalmente caracterizado por difracção de raios-X de cristal único. A recristalização de **1**, sob diferentes condições, originou diferentes e novas estruturas cristalinas: um co-cristal, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$ (**2**); três estruturas do tipo dioxo- μ -oxo, duas solvatadas e uma livre de solvente: $[(\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH}))]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**), $\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**3b**) e $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot 2\text{THF}$ (**3c**); e uma estrutura oxodiperoxo, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$ (**4**) com o ligando pypzH protonado e fracamente coordenado ao Mo^{VI} . Tendo em conta que os complexos diméricos **3b** (não solvatado) e **3c** (solvatado em THF) apresentaram estruturas centrossimétricas, com o ligando pypzH localizados em lados opostos do vector $\text{Cl}\rightarrow\mu_2\text{-O}\rightarrow\text{Cl}$, o complexo solvatado com acetonitrilo **3a** mostrou ser não-centrossimétrico, com os ligandos orgânicos localizados no mesmo lado do vector $\text{Cl}\rightarrow\mu_2\text{-O}\rightarrow\text{Cl}$. As tentativas para reproduzir sínteses viáveis dos cristais encontrados não foram conseguidas. Contudo, a dificuldade encontrada vai de encontro aos dados obtidos nos ensaios catalíticos que mostraram que a hidrólise da ligação Mo-Cl é mais lenta que a observada para a ligação Mo-OSiPh₃, daí a necessidade de se futuramente proceder com condições experimentais mais drásticas do que as apresentadas. Os complexos **1** e **5** mostraram ser catalisadores activos moderados na epoxidação do *cis*-cicloocteno a 55 °C, e com TBHP como oxidante, sendo selectivos a 100% ao epóxido. No final do primeiro ciclo, foram recuperados sólidos insolúveis e a sua caracterização por espectroscopia de FT-IR ATR mostrou a perda dos ligandos cloro e trifetilssilano, e a formação de clusteres de óxido de molibdénio ou polímeros. Os sólidos recuperados poderão ser usados como

eficientes catalisadores heterogêneos para a epoxidação do cicloocteno, dado que não mostraram perda do desempenho catalítico entre os sucessivos ciclos catalíticos.

2.4. Referências

1. K. Jeyakumar, D. K.Chand, *Journal of Chemical Sciences*, 121 (2009) 111. (artigo de revisão mais recente)
2. V. L. Abramenko, V. S. Sergienko, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54 (2009) 2031. (artigo de revisão mais recente)
3. S. Gago, P. Neves, B. Monteiro, M. Pessêgo, A. D. Lopes, A. A. Valente, F. A. A. Paz, M. Pillinger, J. Moreira, C. M. Silva, I. S. Gonçalves, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2009) 4528.
4. A. Jimtaisong, R. L. Luck, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 10391.
5. F. E. Kühn, A. D. Lopes, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. J. Haider, C. C. Romão, A. G. Santos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 151 (2000) 147.
6. A. M. Santos, F. E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romão, E. Herdtweck, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 8 (2001) 1332.
7. F. E. Kühn, M. Groarke, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chemistry - A European Journal*, 8 (2002) 2370.
8. A. A. Valente, J. Moreira, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. D. Nunes, C. C. Romão, F. E. Kühn, I. S. Gonçalves, *New Journal of Chemistry*, 28 (2004) 308.
9. Ž. Petrovski, M. Pillinger, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, A. Hazell, C. C. Romão, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227 (2005) 67.
10. S. Gago, J. E. Rodríguez-Borges, C. Teixeira, A. M. Santos, J. Zhao, M. Pillinger, C. D. Nunes, Ž. Petrovski, T. M. Santos, F. E. Kühn, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236 (2005) 1.
11. A. Al-Ajlouni, A. A. Valente, C. D. Nunes, M. Pillinger, A. M. Santos, J. Zhao, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2005) 1716.
12. S. M. Bruno, B. Monteiro, M. S. Balula, F. M. Pedro, M. Abrantes, A. A. Valente, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, F. E. Kühn, I. S. Gonçalves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260 (2006) 11.
13. S. M. Bruno, J. A. Fernandes, L. S. Martins, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, J. Rocha, A. A. Valente, *Catalysis Today*, 114 (2006) 263.

14. S. M. Bruno, C. C. L. Pereira, M. S. Balula, M. Nolasco, A. A. Valente, A. Hazell, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **261** (2007) 79.
15. S. M. Bruno, S. S. Balula, A. A. Valente, F. A. A. Paz, M. Pillinger, C. Sousa, J. Klinowski, C. Freire, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **270** (2007) 185.
16. A. M. Al-Ajlouni, A. Günyar, M.-D. Zhou, P. N. W. Baxter, F. E. Kühn, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2009) 1019.
17. A. Günyar, M.-D. Zhou, M. Drees, P. N. W. Baxter, G. Bassioni, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Dalton Transactions*, (2009) 8746.
18. A. Günyar, F. E. Kühn, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **319** (2010) 108.
19. G. Barea, A. Lledos, F. Maseras, Y. Jean, *Inorganic Chemistry*, **37** (1998) 3321.
20. C. C. L. Pereira, S. S. Balula, F. A. A. Paz, A. A. Valente, M. Pillinger, J. Klinowski, I. S. Gonçalves, *Inorganic Chemistry*, **46** (2007) 8508.
21. H. Arzoumanian, R. Bakhtchadjian, G. Agrifoglio, R. Atencio, A. Briceño, *Transition Metal Chemistry*, **31** (2006) 681.
22. T. R. Amarante, F. A. A. Paz, S. Gago, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, A. E. Rodrigues, M. Abrantes, *Molecules*, **14** (2009) 3610.
23. H. Brunner, T. Scheck, *Chemische Berichte*, **125** (1992) 701.
24. S. M. Bruno, B. Monteiro, M. S. Balula, C. Lourenço, A. A. Valente, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Molecules*, **11** (2006) 298.
25. J. T. Poulton, M. P. Sigalas, K. Folting, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorganic Chemistry*, **33** (1994) 1476.
26. W. P. Griffith, *Journal of the Chemical Society A*, (1969) 211.
27. J. Topich, J. O. Bachert, III, *Inorganic Chemistry*, **31** (1992) 511.
28. H. Arzoumanian, R. Bakhtchadjian, G. Agrifoglio, H. Krentzien, J.-C. Daran, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (1999) 2255.
29. J. A. Brito, M. Gómez, G. Muller, H. Teruel, J.-C. Clinet, E. Duñach, M. A. Maestro, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2004) 4278.
30. B. Monteiro, S. Gago, P. Neves, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, C. C. L. Pereira, C. M. Silva, M. Pillinger, *Catalysis Letters*, **129** (2009) 350.
31. E. P. Carreiro, G. Yong-En, A. J. Burke, *Inorganic Chimica Acta*, **359** (2006) 1519.
32. G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer, *Chemistry - A European Journal*, **5** (1999) 3237.

33. A. L. Bingham, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, R. Kumar, R. Ratnani, *Polyhedron*, **25** (2006) 3238.
34. F. E. Kühn, E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *Journal of Organometallic Chemistry*, **583** (1999) 3.
35. H. Arzoumanian, G. Agrifoglio, H. Krentzien, M. Capparelli, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1995) 655.
36. I. Sens, H. Stenger, U. Muller, K. Dehnicke, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **610** (1992) 117.
37. S. Gupta, S. Pal, A. K. Barik, S. Roy, A. Hazra, T. N. Mandal, R. J. Butcher, S. K. Kar, *Polyhedron*, **28** (2009) 711.
38. H. Arzoumanian, Bakhtchadjian, R.; Agrifoglio, G.; Atencio, R.; Briceno, A. *Transition Metal Chemistry*, **33** (2008) 941.
39. D. M. Baird, F. L. Yang, D. J. Kavanaugh, G. Finness, K. R. Dunbar, *Polyhedron*, **15** (1996) 2597.
40. A. Lachgar, P. Farrall, J. M. Mayer, *Polyhedron*, **12** (1993) 2603.
41. K. Dreisch, C. Andersson, C. Stalhandske, *Polyhedron*, **12** (1993) 303.
42. B. Viossat, N. Rodier, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **35** (1979) 2715.
43. J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. L. Chang, *Angewandte Chemie, International Edition*, **34** (1995) 1555.
44. L. O. Atovmyan, Y. A. Sokolova, V. V. Tkachev, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **195** (1970) 1355.
45. F. R. Sensato, Q. B. Cass, E. Longo, J. Zukerman-Schpector, R. Custodio, J. Andrés, M. Z. Hernandez, R. L. Longo, *Inorganic Chemistry*, **40** (2001) 6022.
46. J.-Y. Piquemal, S. Halut, J.-M. Brégeault, *Angewandte Chemie, International Edition*, **37** (1998) 1146.
47. C. Djordjevic, N. Vuletic, B. A. Jacobs, M. Lee-Renslo, E. Sinn, *Inorganic Chemistry*, **36** (1997) 1798.
48. W. R. Thiel, T. Priermeier, T. Bog, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1995) 1871.
49. W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angewandte Chemie, International Edition*, **34** (1995) 1737.
50. W. Winter, C. Mark, V. Schurig, *Inorganic Chemistry*, **19** (1980) 2045.
51. S. E. Jacobson, R. Tang, F. Mares, *Inorganic Chemistry*, **17** (1978) 3055.
52. H. Vrabel, M. Horner, E. D. Crespan, S. Nakagaki, F. S. Nunes, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **634** (2008) 1839.

53. F. R. Fronczek, R. L. Luck, G. Wang, *Inorganic Chemistry Communications*, 5 (2002) 384.
54. M. V. Galakhov, P. Gómez-Sal, T. Pedraz, M. A. Pellinghelli, P. Royo, A. Tiripicchio, A. V. de Miguel, *Journal of Organometallic Chemistry*, 579 (1999) 190.
55. D. Chakraborty, M. Bhattacharjee, R. Krätzner, R. Siefken, H. W. Roesky, I. Usón, H.-G. Schmidt, *Organometallics*, 18 (1999) 106.
56. P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *Journal of Organometallic Chemistry*, 250 (1983) 291.
57. A. J. Edwards, D. R. Slim, J. E. Guerchais, R. Kergoat, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1977) 1966.
58. J. J. Wang, R. H. Holm, *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 11156.
59. X. L. Ma, Z. Yang, C. Schulzke, A. Ringe, J. Magull, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 633 (2007) 1320.
60. B. S. Lim, M. W. Willer, M. M. Miao, R. H. Holm, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 8343.
61. A. Thapper, J. P. Donahue, K. B. Musgrave, M. W. Willer, E. Nordlander, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorganic Chemistry*, 38 (1999) 4104.
62. M. D. Huang, C. W. Dekock, *Inorganic Chemistry*, 32 (1993) 2287.
63. W. G. Klemperer, V. V. Mainz, R. C. Wang, W. Shum, *Inorganic Chemistry*, 24 (1985) 1968.

CAPÍTULO 3

Síntese e estudos catalíticos de um material mesoporoso híbrido benzeno-sílica derivatizado com a unidade Mo(CO)_3 nos anéis aromáticos

3.1. Introdução	103
3.2. Resultados e discussão	105
3.2.1. Síntese do pré-catalisador homogéneo	105
3.2.2. Preparação dos pré-catalisadores heterogéneos	106
<i>Difracção de raios-X de pós e microscopia electrónica de transmissão</i>	108
<i>Estudos de adsorção de azoto</i>	110
<i>Espectroscopia de ^{29}Si e ^{13}C NMR CP MAS</i>	111
<i>Espectroscopia vibracional e electrónica UV-Vis</i>	113
3.2.3. Estudos catalíticos	115
<i>Desempenho catalítico na epoxidação do cis-cicloocteno</i>	115
<i>Avaliação da estabilidade e reciclagem de 6 e 7a</i>	117
<i>Efeito do solvente</i>	119
<i>Avaliação do desempenho catalítico na epoxidação de outras olefinas</i>	120
3.3. Conclusões	123
3.4. Referências	123

3.1. Introdução

No Capítulo 1 descreveu-se a preparação e as características gerais da mais recente classe de materiais híbridos, as organossílicas mesoporosas ordenadas (PMOs).[1-3] Tal como os clássicos silicatos mesoporosos, estas exibem uma estrutura porosa bem definida, uma distribuição regular do tamanho do poro, uma grande área superficial e um elevado volume de poro. Na área dos materiais a revelância dos PMOs deve-se à distribuição uniforme de compostos orgânicos (*p. e.*, grupo etano, etileno, acetileno, benzeno e bifenilo) 100% integrados na rede tridimensional da superfície da parede dos poros.[4-6] Estudos científicos mostraram que grupos orgânicos ordenados à escala molecular na parede dos seus poros são mais relevantes do que aqueles que apresentam estrutura de parede amorfa. Adicionalmente, a possível reactividade de alguns destes grupos orgânicos em ponte com os centros de silício por reacções de modificação química subsequentes em particular com espécies com propriedades catalíticas e ópticas, abriu recentemente novas linhas de pesquisa na área da catálise heterogénea.[7,8]

O material mesoporoso híbrido benzeno-sílica (PMO-ph) com as paredes dos poros quase cristalinas, apresentado por Inagaki *et al.*,[9] tem sido alvo de destaque nesta área (ver preparação e características no Capítulo 1). A caracterização do PMO-ph por difracção de raios-X de pós e por microscopia de transmissão electrónica revelou uma superfície estrutural única com camadas hidrofóbicas e hidrofílicas alternadas com uma

periodicidade de 7.6 Å. O diâmetro do poro pode ser modelado entre 32 e 39 Å, por variação da cadeia hidrocarbonada do tensioactivo usado no meio reaccional, sem que ocorra destruição dessa periodicidade.[10]

Thiel e colaboradores reportaram que oxodiperoxocomplexos de molibdénio do tipo (L-L)MoO(O₂)₂ quando heterogeneizados no material híbrido orgânico-inorgânico PMO-ph mostraram um aumento da actividade catalítica e uma elevada estabilidade na reacção catalítica de olefinas em fase líquida, com TBHP ou H₂O₂ como oxidantes, quando comparado com os sistemas análogos baseados nas sílicas mesoporosas (*p. e.*, MCM-41).[11] Este efeito foi atribuído ao aumento de hidrofobicidade nas paredes dos poros devido à presença do anel benzeno em ponte do PMO-ph. Os autores propõem que os poros hidrofóbicos possuem propriedades únicas que poderão facilitar a adsorção das olefinas aos centros activos, e/ou diminuir a adsorção de produtos mais polares como o epóxido e produtos secundários (como o *tert*-butanol ou a água).

Estudos de modificação pós-sintética da unidade orgânica ordenada à escala molecular dos PMOs são, até à data, poucos. Por exemplo, encontram-se estudos de sulfonação do PMO-ph num único passo (tratamento com ácido sulfúrico) ou por uma reacção de aminação em dois passos (nitração com HNO₃-H₂SO₄, seguido por um tratamento com SnCl₂-HCl).[9,12] O material funcionalizado com o grupo amina mostrou possuir propriedades de um catalisador básico reutilizável para a reacção de condensação de Knoevenagel.[12] Thiel e colaboradores prepararam um catalisador bifuncional mesoporoso de organossilica, no qual grupos de ácido sulfónico reagiram com as camadas hidrofóbicas de fenileno e grupos de propilamina foram ligados aos grupos silanóis da camada hidrofílica de sílica.[13] O comportamento cooperativo do catalisador bifuncional foi demonstrado na conversão do acetal dimetil benzaldeído em 2-nitrovinil benzeno.

A incorporação de complexos arenotricarbonílico [-C₆H₄M(CO)₃-, M = Cr, Mo], por deposição química de vapor do Cr(CO)₆ ou Mo(CO)₆ no PMO-ph quase cristalino foi descrito por Kamegawa *et al.*[14], com 15% de coordenação do centro metálico ao grupo fenileno em ponte, mas não foram reportados dados catalíticos.[14] Estes materiais apresentam promissoras propriedades como pré-catalisadores para uma variedade de transformações orgânicas.[15] Em particular, os complexos tricarbonilo de molibdénio do tipo Cp'Mo(CO)₃X (Cp' = ciclopentadienilo e ciclopentadienilos substituídos; X = Cl, alquilo) foram imobilizados em sílicas mesoporosas ordenadas, quer por reacção indirecta,

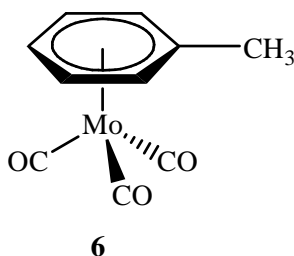
quer por ancoragem através de ligandos apropriados, e foram examinados como precursores na catálise heterogênea da epoxidação de olefinas com TBHP.[16] Na presença deste oxidante, os complexos sofrem *in situ* uma reacção de descarbonilação oxidativa, originando espécies de oxomolibdénio(VI) tais como Cp⁺MoO₂X e/ou Cp⁺MoO(O₂)X.

Neste Capítulo é apresentado um método pós-síntese do material mesoporoso híbrido periódico PMO-ph, através do tratamento por refluxo de suspensões da organossilica com Mo(CO)₆ em 1,2-dicloroetano. Os materiais suportados com o fragmento Mo(CO)₃ foram obtidos com diferentes percentagens de molibdénio e caracterizados através dos seguintes métodos de caracterização: espectroscopia vibracional (FT-IR), ressonância magnética nuclear (NMR) de estado sólido, espectroscopia de Ultra-Violeta-Visível (UV-Vis), isotérmicas de adsorção de N₂, difracção de raios-X (XRD) de pós e microscopia electrónica de transmissão (TEM). Os desempenhos catalíticos dos materiais modificados foram estudados como pré-catalisadores sólidos na oxidação de uma variedade de olefinas em fase líquida, a 55 °C, usando o TBHP como oxidante.

3.2. Resultados e discussão

3.2.1. Síntese do pré-catalisador homogêneo

O procedimento típico de coordenação de centros metálicos a grupos aromáticos[17] envolve a suspensão ao refluxo, durante 12 horas, do composto homoléptico Mo(CO)₆ no areno apropriado, neste caso, o tolueno. Após, remoção do excesso de tolueno sob vácuo e sublimação do resíduo resultante, foi isolado o complexo (η^6 -C₆H₅CH₃)Mo(CO)₃ (**6**).



O complexo **6** apresentou sensibilidade ao ar e à humidade, e a sua solubilidade diminuiu na seguinte ordem de solventes: clorofórmio > éter dietílico > *n*-hexano. A

caracterização por espectroscopia de FT-IR revelou as três bandas de intensidades fortes características da vibração da ligação dos grupos carbonilo a 1960, 1859 e 1839 cm^{-1} . A identificação destes grupos foi corroborada pelo seu espectro de ^{13}C NMR com a presença da ressonância característica destes mesmos grupos a 221 ppm. Adicionalmente, no espectro de ^1H NMR de **6** o deslocamento dos desvios químicos atribuídos aos prótons do anel aromático (tolueno) para campos altos, quando comparado com o espectro do tolueno livre, é um efeito concordante da complexação do metal (ver detalhes experimentais no Capítulo 7).

3.2.2. Preparação dos pré-catalisadores heterogêneos

A preparação típica do material mesoporoso híbrido benzeno-sílica (PMO-ph) com paredes quase cristalinas envolve a dispersão do precursor orgânico 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno (BTEB) numa solução aquosa básica de NaOH, a 60 °C, com o agente estruturante brometo de octadeciltrimetilamônio (ODTMA), durante 20 h, à temperatura ambiente. Em seguida, a solução é colocada sob condições estáticas a 95 °C, 24 h. O precipitado resultante é isolado e o tensioactivo removido por tratamento com uma solução ácida de HCl a 70 °C durante 8 h (Figura 3.1).[10]

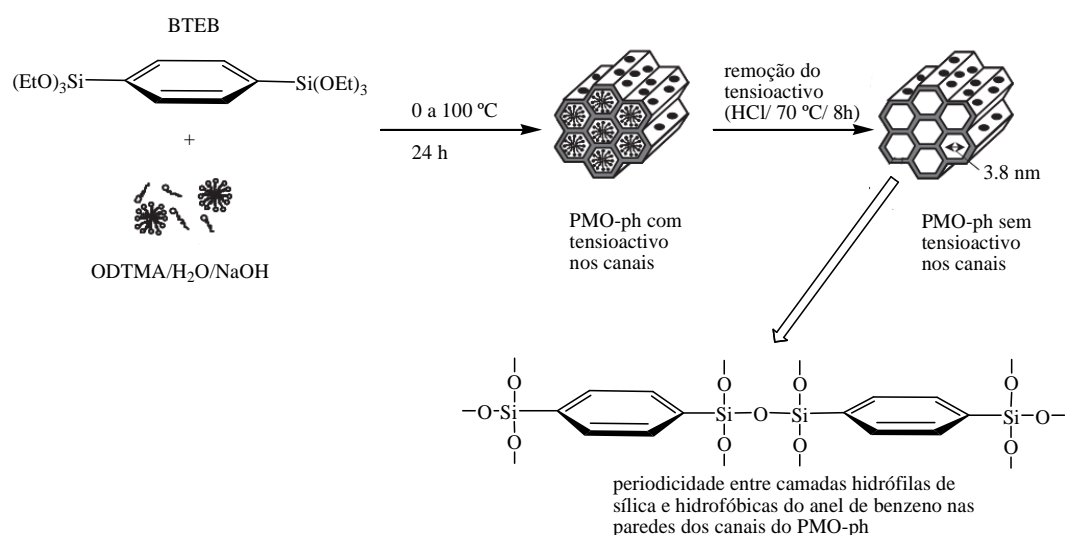


Figura 3.1. Preparação esquemática do material híbrido orgânico-inorgânico mesoporoso PMO-ph em condições básicas e estáticas. Esquema da superfície dos poros do material.[adaptado da ref. 18]

A caracterização do PMO-ph obtido mostrou resultados conforme os publicados na literatura quer por Inagaki *et al.*, [9] quer por Bion *et al.* [10] Os resultados serão em seguida apresentados para efeitos comparativos com a organossílica PMO-ph quimicamente modificada com o fragmento Mo(CO)₃, designado por material **7**. A exposição do PMO-ph ao Mo(CO)₆ foi levado a cabo segundo dois tratamentos, através do método de deposição em fase líquida (Figura 3.2.).

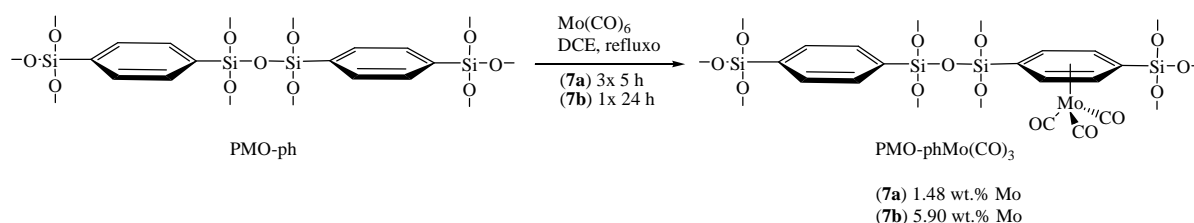


Figura 3.2. Preparação esquemática dos pré-catalisadores PMO-phMo(CO)₃ **7a** e **7b**, e respectivas quantidades de Mo.

No primeiro tratamento, o PMO-ph foi tratado consecutivamente (3x) com soluções de Mo(CO)₆ ao refluxo em 1,2-dicloroetano (DCE). Após 5 horas de reacção, a solução foi filtrada e substituída por uma solução nova do complexo. No final obteve-se um sólido de cor beje designado por material **7a**. No segundo tratamento foi obtido um sólido com a mesma cor (material **7b**), o PMO-ph foi tratado numa única reacção de 24 horas levada ao refluxo com Mo(CO)₆ em DCE. Ambos os materiais (**7a** e **7b**) repetidamente lavados com o mesmo solvente DCE e secos sob vácuo, e com temperatura, para remoção de Mo(CO)₆ que não reagiu.

A análise de ICP-AOS revelou percentagens de 1.48 e 5.90% de Mo nos materiais **7a** e **7b**, respectivamente, embora a quantidade inicial de Mo(CO)₆ para **7a** (2.84 mmol g⁻¹) tenha sido superior à usada para **7b** (2.28 mmol g⁻¹). A partir dos resultados de ICP-AOS, os dados sugerem que cerca de 3 e 14% dos anéis dos PMO-ph modificados sofreram complexação com o fragmento metálico para **7a** e **7b**, respectivamente. A percentagem de metal no sólido **7b** é comparável com os 15% de conversão dos anéis obtidos por Kamegawa *et al.* após tratamento do PMO-ph com vapores de Cr(CO)₆, a 125 °C. [14] Como será descrito mais à frente, o estudo de adsorção e dessorção de azoto efectuados aos materiais preparados não indicou qualquer efeito bloqueador dos poros tanto para **7a** como

para **7b**. De modo que, a reacção única de 24 horas para **7b** é, provavelmente, a principal razão para o aumento da quantidade de metal no material.

Difracção de raios-X de pós e microscopia electrónica de transmissão

A Figura 3.3 ilustra os perfis de Difracção de raios-X de pós dos materiais PMO-ph, **7a** e **7b**. O perfil do PMO-ph mostra um pico forte a baixo ângulo (47.5 \AA), atribuído à reflexão (100) de uma célula com simetria bidimensional hexagonal ($p6mm$) e com constante da célula $a = 54.8 \text{ \AA}$. O ombro largo e fraco a maiores valores de ângulos (3 e $4^\circ 2\theta$) deve-se à sobreposição das reflexões (110) e (200). Adicionalmente, as três reflexões a 7.6 , 3.8 e 2.5 \AA observadas a valores 2θ de baixo ângulo, surgem da periodicidade molecular nas paredes dos poros do material PMO-ph ao longo da direcção dos canais.[9,10] Após o tratamento do PMO-ph com o Mo(CO)_6 , as quatro principais reflexões encontram-se sensivelmente nos mesmos valores de 2θ , demonstrando retenção da estrutura mesoporosa assim como da periodicidade molecular. A reflexão (100) dos materiais **7a** e **7b** comparada com a do PMO-ph, sofreram uma perda significativa de intensidade, o que poderá indicar uma possível perda da ordem estrutural com respeito aos canais de poros. No entanto, a análise de TEM não suportou este dado, como demonstra a imagem representativa do material **7a** na Figura 3.4 (B). Nesta imagem é possível observar-se a matriz ordenada ao longo dos meso-canais da amostra. Os canais porosos encontram-se numa direcção direita e paralelos entre si. Na literatura encontram-se trabalhos em que silicatos imobilizados, com percentagens similares, de complexos de molibdénio nos canais de silicatos mesoporosos[19] apresentam difractogramas com a reflexão (100) atenuada, sendo uma possibilidade para este efeito a redução do contraste da radiação de raio-X entre a matriz de organossílica e o material que se encontra nos poros.[20,21] No que respeita às reflexões a médio alcance, o difractograma de **7a** não sofre modificação comparativamente ao PMO-ph, enquanto que para o material **7b** observa-se uma diminuição notória de intensidade, que poderá estar relacionada com a maior modificação química dos grupos benzeno em ponte.

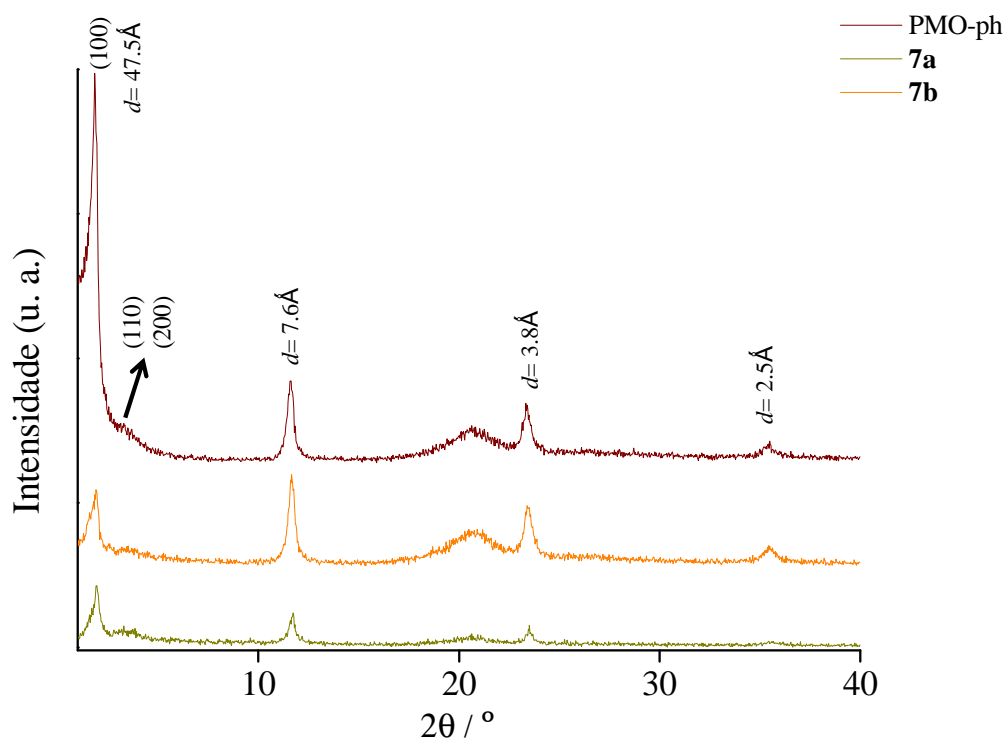


Figura 3.3. Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, dos materiais PMO-ph, **7a** e **7b**.

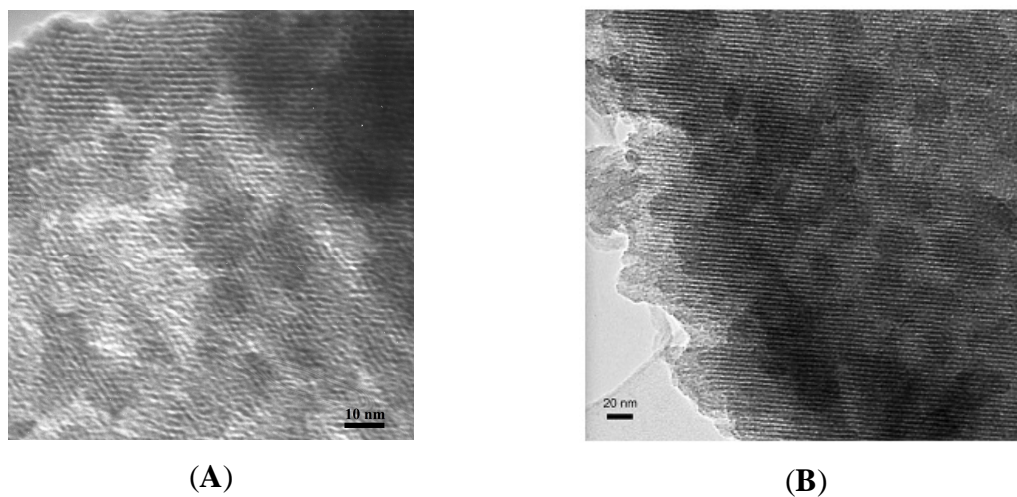


Figura 3.4. Imagens de TEM representativas dos materiais (A) PMO-ph e (B) **7a**.

Estudos de adsorção de azoto

A Figura 3.5 ilustra as isotérmicas de adsorção e desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtidas para o PMO-ph e os materiais modificados **7a** e **7b**.

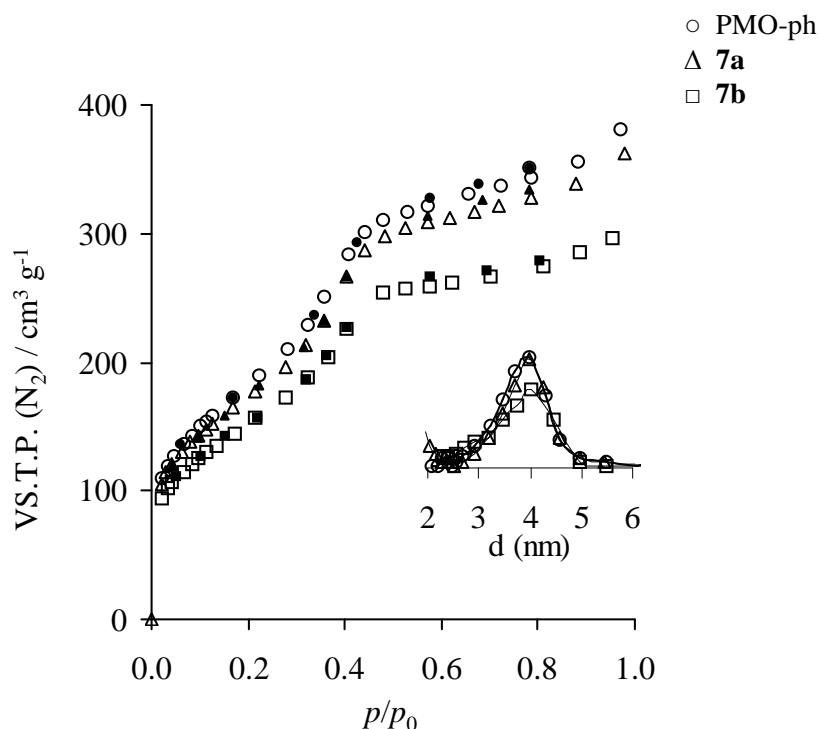


Figura 3.5. Isotérmicas de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e curvas de distribuição do tamanho de poros (em detalhe) para os materiais PMO-ph, **7a** e **7b**.

De acordo com a classificação na IUPAC,[22] o PMO-ph exibe uma isotérmica de adsorção de azoto do tipo IV, característica dos materiais mesoporosos, em que a adsorção de azoto aumenta à medida que os valores relativos de pressão (p/p_0) tendem para a unidade. O degrau que se observa no intervalo das pressões relativas de 0.20-0.45 poderá ser atribuído ao passo de condensação capilar nos mesoporos. A curva de distribuição do tamanho dos poros é relativamente estreita e a largura média do poro (d) encontra-se centrada por volta dos 40 Å, sugerindo que a estrutura mesoporosa do PMO-ph é razoavelmente uniforme. Estes parâmetros estruturais são preservados após o pós-tratamento do PMO-ph com Mo(CO)₆. Os valores de adsorção de azoto e da área de superfície específica (S_{BET}) diminuem na ordem PMO-ph ($644\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) > **7a** ($613\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) >

7b (538 m² g⁻¹). O valor superior de S_{BET} de **7a** face a **7b** é consistente com a menor percentagem de metal no primeiro caso. Com base nas percentagens de molibdénio no material modificado, o volume específico do poro de Gurvitsch é de 0.588 cm³ g⁻¹ ($p/p_0 \approx 0.98$) para o PMO-ph, e uma estimativa de 90 Å³ para o volume de van der Waals do fragmento Mo(CO)₃, [23] os valores de volume específico de poros para **7a** e **7b** são previstos ser 0.56 e 0.49 cm³ g⁻¹, respectivamente, sendo comparáveis com os valores de volume específico do poro de Gurvitsch calculado a partir da isotérmica de adsorção (0.560 cm³ g⁻¹ para **7a** e 0.458 cm³ g⁻¹ para **7b**). Assim, tudo indica que a introdução dos complexos metálicos não causa bloqueio significativo no poro da mesoestrutura.

Espectroscopia de ²⁹Si e ¹³C NMR CP MAS

Os espectros de NMR de estado sólido, para os núcleos ²⁹Si e ¹³C, utilizando a técnica de polarização cruzada combinada com a rotação segundo o ângulo mágico (CP MAS), do PMO-ph e de **7a**, este como representativo de ambos os materiais, uma vez que o espectro de **7b** é similar a **7a**, apresentam-se nas Figura 3.6 e 3.7, respectivamente.

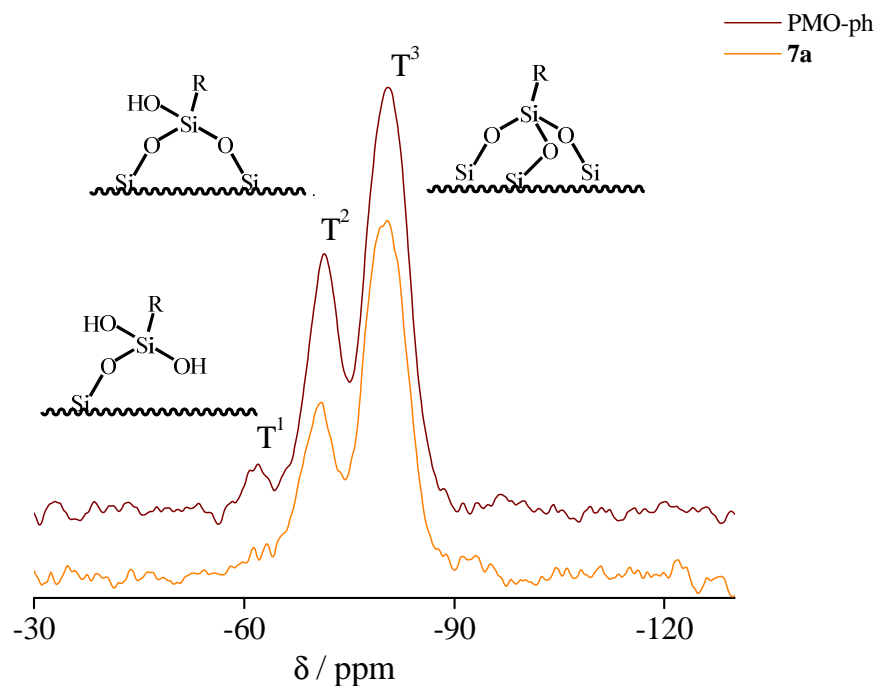


Figura 3.6. Espectros de ²⁹Si NMR CP MAS dos materiais PMO-ph e **7a** com as respectivas representações esquemáticas dos três tipos de espécies de organossilicicas, T¹, T² e T³.

O espectro de ^{29}Si NMR CP MAS do material **7a** é muito semelhante ao do PMO-ph, exibindo sinais com valores de desvio químico de -80.5, -71.5 e -62.0 ppm atribuídos às espécies organossilícicas T^3 , T^2 e T^1 [$\text{T}^m = \text{RSi}(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$], respectivamente. A ausência de sinais correspondentes a espécies do tipo Q^n , átomos de silício ligados directamente a unidades OSi e/ou OH, indicam que todos os átomos de silício encontram-se ligados covalentemente na rede do PMO-ph e que não ocorreu clivagem da ligação Si-C durante o tratamento de modificação química do PMO-ph.

O espectro de ^{13}C NMR CP MAS, apresentado na Figura 3.7, mostra o sinal principal a 136.8 ppm referente aos átomos de carbono do anel de benzeno e um sinal muito fraco a *ca.* 224 ppm (detalhe na Figura 3.7) que, por comparação com o espectro de NMR ^{13}C do complexo $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**6**) ($\delta = 221.2$ ppm) dissolvido numa solução deuterada de clorofórmio, é atribuído aos átomos de carbono dos grupos carbonilo do complexo arenotricarbonilo $[-\text{C}_6\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3-]$.

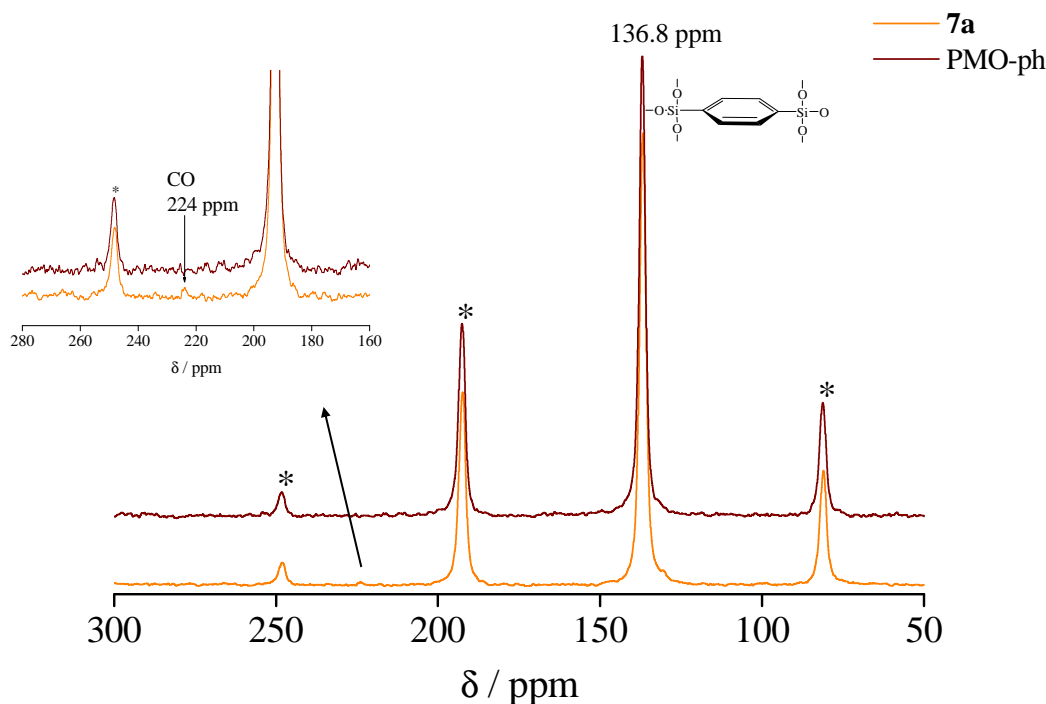


Figura 3.7. Espectros de ^{13}C NMR CP MAS dos materiais PMO-ph e **7a**. Em detalhe encontra-se o sinal característico do grupo carbonilo (CO). * bandas de rotação laterais.

Espectroscopia vibracional e electrónica UV-Vis

A análise dos espectros de FT-IR (Figura 3.8) e de reflectância difusa UV-Vis dos materiais **7a** e **7b** corrobora a presença dos fragmentos $(\text{areno})\text{Mo}(\text{CO})_3$ nos mesmos.

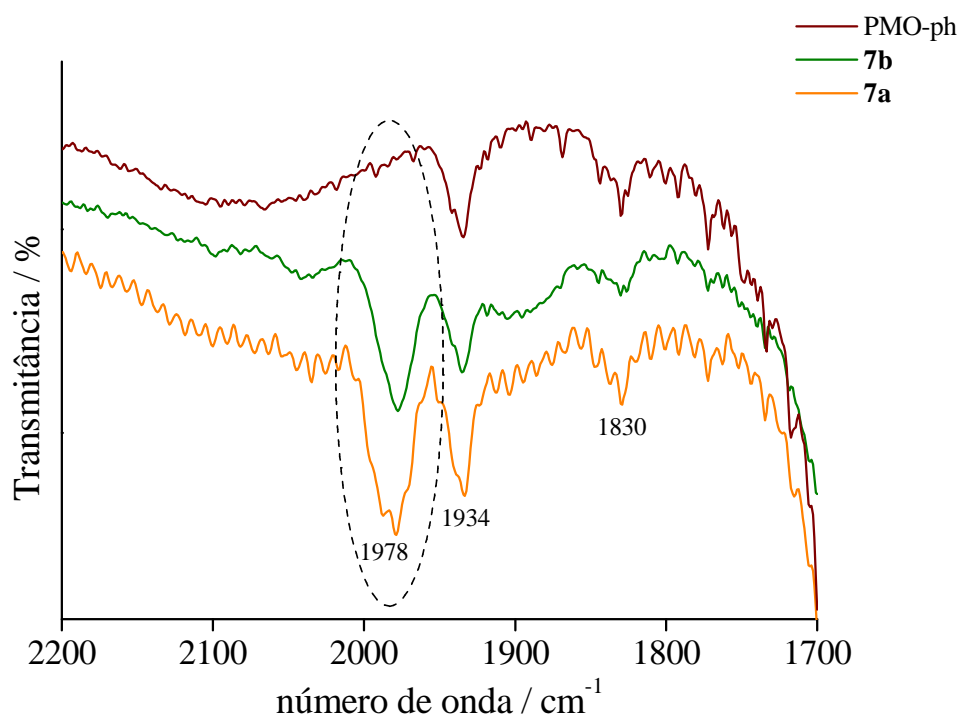


Figura 3.8. Espectros de FT-IR, no intervalo 2200-1700 cm^{-1} , dos materiais PMO-ph, **7a** e **7b**.

O espectro do PMO-ph exibe bandas na região entre 400-1700 cm^{-1} , muito similares às descritas por Hoffmann *et al.* para um material benzeno-sílica PMO preparado usando o mesmo precursor orgânico, o 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno (BTEB).[24] A frequências mais elevadas o espectro exibe bandas de absorção atribuídas aos modos de combinação suscitados pelos grupos aromáticos (1830 e 1934 cm^{-1}),[25] ν_{CH} (3019 e 3062 cm^{-1}) e ν_{OH} da ligação de hidrogénio dos grupos silanóis (3200-3700 cm^{-1}). A diferença a realçar entre o espectro de PMO-ph e os de **7a** e **7b** são as bandas de fraca intensidade (devido à baixa percentagem de fragmento metálico coordenado em comparação com a quantidade de anéis benzénicos livres no material) observadas a 1978 cm^{-1} e um largo sinal a 1860-1920 cm^{-1} . Kamegawa *et al.* obtiveram resultados espectroscópicos de FT-IR similares.[12] Uma referência relevante na literatura reporta que um sólido híbrido orgânico-inorgânico

preparado por polimerização hidrolítica sol-gel de $[\eta^6\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Si}(\text{OMe})_3)_2]\text{Cr}(\text{CO})_3$, apresenta um espectro de FT-IR onde se observam duas bandas $\nu(\text{CO})$ a 1896 e 1971 cm^{-1} . [26]

A Figura 3.9 mostra o espectro de reflectância difusa UV-Vis do PMO-ph, do complexo modelo $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**6**) e dos materiais **7a** e **7b**.

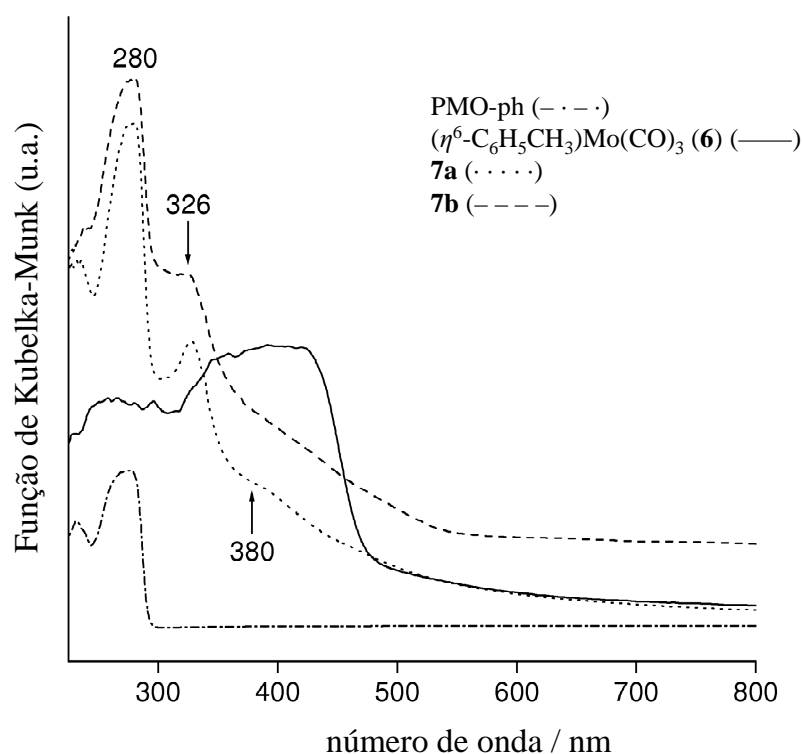


Figura 3.9. Espectros electrónicos de reflectância difusa dos materiais PMO-ph, **7a** e **7b**, e do complexo **6**.

O PMO-ph exhibe uma banda intensa por volta dos 270 nm, que corresponde presumivelmente à transição do tipo $\pi\text{-}\pi^*$ do grupo aromático incorporado na matriz inorgânica. [12] Por sua vez, e aproximadamente na mesma posição, o complexo modelo **6** apresenta uma banda larga, que poderá estar relacionada com uma transição local no ligando fenilo e/ou a uma transferência de carga do molibdénio para os grupos carbonilo, em conformidade com o espectro electrónico calculado e experimental do complexo $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$. [27] A banda larga de absorção entre os 310 e os 490 nm envolve provavelmente uma sobreposição de transferência de carga metal para ligando (do molibdénio para o anel e, em menor extensão, para os grupos carbonilo) e bandas do

campo do ligando.[12,27,28] Por exemplo, para além da banda a 286 nm, bandas de absorção a 326 e 370 nm foram reportadas para o complexo (η^6 -Me₃SiSiMe₂C₆H₅)Mo(CO)₃. [28] Os materiais **7a** e **7b** revelaram duas bandas com um máximo de absorção a 280 e 326 nm, e um ombro por volta dos 380 nm. Assim, como publicado para o material híbrido PMO-phCr(CO)₃ preparado por deposição química por vapor,[12] o espectro de UV-Vis dos materiais **7a** e **7b** reflectem uma sobreposição da absorção do material PMO-ph e do complexo (areno)Mo(CO)₃, apoiando plenamente a possível formação do complexo [–C₆H₄Mo(CO)₃–].

3.2.3. Estudos catalíticos

Desempenho catalítico na epoxidação do cis-cicloocteno

A Tabela 3.1 mostra os valores de conversão obtidos na epoxidação de várias olefinas com o pré-catalisador homogéneo **6**, e os pré-catalisadores sólidos **7a** e **7b**, em fase líquida sem a adição de solventes, na presença de TBHP anidro, como oxidante, e à temperatura de 55 °C.

Tabela 3.1. Epoxidação de olefinas com TBPH anidro na presença de **6**, e dos materiais **7a** e **7b**, sem co-solvente, a 55 °C.

olefina		Conversão (%) ^a				
		5	15	30	60	180
6	Cy8	100	–	–	–	–
	limoneno	–	–	98	99	100
7a	Cy8	93	99	100	–	–
	limoneno	–	–	82	89	95
	2-octeno	30	56	84	92	100
	1-octeno	5	7	13	22	37
7b	Cy8	96	99	100	–	–
	limoneno	–	–	83	89	95

^{a)} Conversão das olefinas a tempos de reacção diferentes (min). A selectividade para o correspondente epóxido (1,2-epóxido no caso do limoneno) foi sempre 100%.

Na presença de **7a** e **7b**, a epoxidação do *cis*-cicloocteno em fase líquida com TBHP anidro a 55 °C, sem co-solvente, originou o óxido de cicloocteno quantitativamente ao final de 30 min de reacção (Figura 3.9). Os valores de TOFs (*turnover frequencies*), calculados aos 5 min de reacção, foram de 1116 mol mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹ para **7a** e 1152 mol mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹ para **7b**. A reacção com o complexo **6** (na mesma razão molar Mo:olefina:oxidante) deu 100% de conversão aos 5 min.

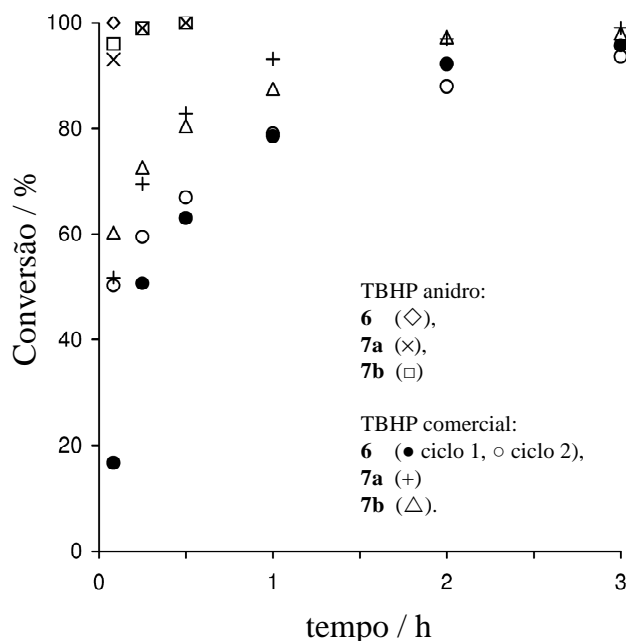


Figura 3.9. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP a 55 °C utilizando TBHP anidro e complexo **6**, e materiais **7a** e **7b**, e TBHP comercial (usado como recebido) com o complexo **6** (ciclo 1, ciclo 2), e materiais **7a** e **7b**.

As experiências realizadas sem catalisador ou sem material PMO-ph deram valores de conversão insignificantes, às 24 h, indicativo que as espécies activas contêm molibdénio. A ausência de períodos de indução indica que as espécies activas se formam rapidamente e/ou são bastante activas. Os resultados similares para **7a** e **7b** (usando a mesma razão molar Mo:olefina:oxidante) mostram que a velocidade de reacção por átomo de molibdénio na superfície é similar para a quantidade de molibdénio presente no PMO-ph na gama 1.5-5.9 wt.%. Este resultado sugere que os materiais actuam como catalisadores de epóxidos com centros activos isolados. Do ponto de vista prático este resultado é importante uma vez que significa que resultados catalíticos similares podem ser alcançados usando uma menor quantidade de suporte PMO-ph com a espécie catalítica (a

quantidade de **7b** utilizada foi cerca de um quarto inferior à de **7a**). Titulações iodométricas revelaram que não ocorre decomposição significativa do TBHP aos 30 min de reacção (o rendimento de epóxido foi de 100%). Tal significa que o oxidante foi essencialmente consumido na epoxidação catalítica da olefina.

Quando a epoxidação do Cy8 foi levada a cabo usando TBHP comercial (recebido sem prévio tratamento, e com <4 wt. % de água), a reacção processou-se mais devagar, no entanto a selectividade para o epóxido foi sempre de 100% (Figura 3.9). Nestes ensaios, os valores de TOFs obtidos para **7a** e **7b** foram de 613 e 572 mol mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹, e o rendimento do epóxido aos 30 min foi de 63, 83 e 81% para **6**, **7a** e **7b**, respectivamente. Assim, a presença de água no meio catalítico sugere que ocorre uma inibição da reacção, possivelmente por competir com o oxidante na coordenação ao centro de metal. De um modo geral, o desempenho catalítico dos materiais **7a** e **7b** pode ser comparado favoravelmente com exemplos publicados na literatura. Por exemplo, materiais preparados por reacção directa do pré-catalisador CpMo(CO)₃CH₃ em aluminosilicatos mesoporosos ordenados (AlMCM-41 e AlMCM-48) exibiram do mesmo modo altos níveis de actividade inicial e selectividade quando testados na epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP a 55 °C.[29] Todavia, a velocidade de reacção na presença dos materiais AlMCM suportados diminuiu acentuadamente no decorrer da mesma, de tal modo que foram necessárias 24 h para converter completamente o substrato no epóxido. Este comportamento foi atribuído à interacção dos catalisadores com o produto secundário, *tert*-butil álcool. Noutro exemplo, catalisadores preparados por imobilização de [(-)-mentilCp]Mo(CO)₃Cl nos materiais AlMCM-41 e AlMCM-48 provaram ser também bastante activos na epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP a 55 °C (TOFs = 360-420 mol mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹), embora ocorrendo formação simultânea do diol 1,2-ciclooctano (produto secundário).[30]

Avaliação da estabilidade e reciclagem de 6 e 7a

A estabilidade do pré-catalisador **6** foi analisada através da adição das mesmas quantidades iniciais de *cis*-cicloocteno e TBHP comercial (<wt. 4% H₂O), no micro-reactor, às 3 horas de reacção. Como mostra a Figura 3.10, a velocidade de reacção inicial no segundo ciclo catalítico (TOF = 603 mol mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹) é cerca de três vezes superior do que no primeiro ciclo catalítico, apesar de no segundo ciclo a mistura reaccional estar mais

diluída relativamente à quantidade de catalisador e de substrato, além de que contém uma quantidade considerável de *tert*-butil álcool (que poderá inibir a reacção por competição com o oxidante na coordenação ao centro metálico). A razão principal para este comportamento estará relacionada com a descarbonilação oxidativa total do pré-catalisador **6** ser irreversível, formando-se um catalisador de molibdénio(VI) durante o primeiro ciclo catalítico. Portanto, o TOF inicial do primeiro ciclo ($200 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) é um valor subestimado uma vez que o número de moles de espécies activas (formadas via descarbonilação oxidativa) é provavelmente inferior à quantidade de complexo que se coloca no microreactor. Com base nas conversões similares às 3 h de reacção para o primeiro (94%) e segundo (96%) ciclos, pode-se inferir que o sistema catalítico formado a partir de **6** é razoavelmente estável.

A estabilidade e a reciclabilidade do material **7a** foi testada. Para o efeito, o catalisador foi reciclado em dois ciclos complementares, adicionando *cis*-cicloocteno e TBHP comercial, em cada novo ciclo. Após o primeiro ciclo catalítico, o sólido foi separado da solução reaccional, lavado várias vezes com *n*-hexano, seco à temperatura ambiente e re-usado noutro ciclo catalítico. Para os três ciclos obtiveram-se conversões similares, 99, 97 e 95% para o primeiro, segundo e terceiro ciclo, respectivamente, às 3 horas de reacção. A análise de ICP-AOS de Mo foi realizada na solução reaccional indicando valores não mensuráveis de perda de metal durante os ciclos catalíticos. Resultados similares foram observados para **7b**: rendimento de 93-100% do epóxido nos três ciclos. Evidências da perda dos ligandos CO suportados no material PMO-ph durante o primeiro ciclo foram obtidas a partir da análise dos espectros de FT-IR dos sólidos recuperados, que mostraram o desaparecimento das bandas características ν_{CO} inicialmente presentes a *ca.* 1978 cm^{-1} . Uma experiência para continuar a avaliar a natureza heterogénea da reacção catalítica foi realizada usando o seguinte procedimento, após 5 minutos de reacção e mantendo a temperatura de $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ filtrou-se (usando uma membrana $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ PVDF w/GMF Whatman) a solução a $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$, isolando consequentemente o sólido do meio reaccional. A actividade catalítica do filtrado foi em seguida testada, ficando a reagir por mais 2 horas. Durante este período não foi observado conversão adicional, comparando com os 45% de conversão que ocorre ao final de 2 horas sem o passo da filtração. Este ensaio corroborou que a actividade catalítica de **7a** resulta das espécies fixas à superfície

do material e não de espécies activas provenientes da lixiviação na solução na mesma temperatura reaccional.

Efeito do solvente

As reacções discutidas acima foram realizadas sem solvente adicional. Com o intuito de testar a influência do solvente na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno a 55 °C com TBHP comercial usando o material **7a**, escolheram-se os seguintes solventes: 1,2-dicloroetano (DCE), tolueno, *n*-decano, acetonitrilo e etanol (Figura 3.10).

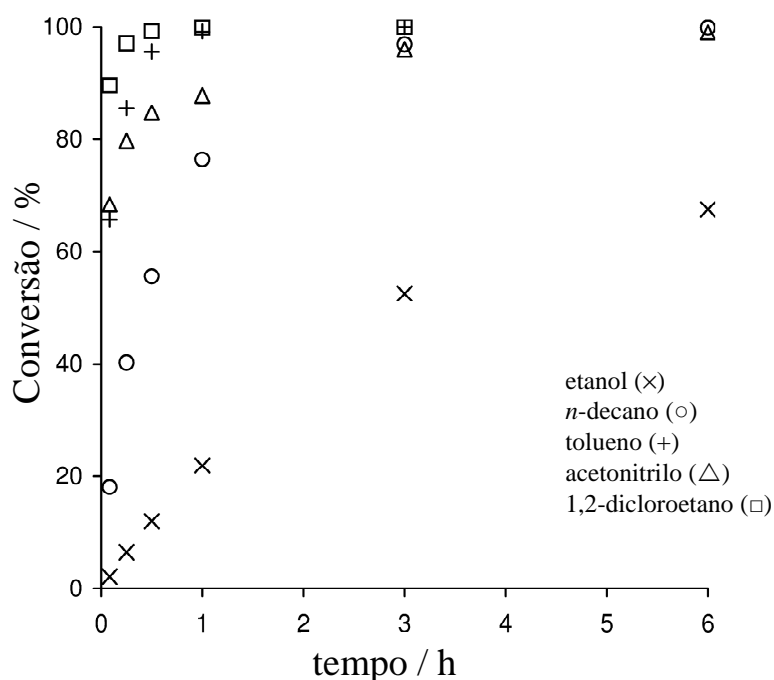


Figura 3.10. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP comercial (usado como recebido), a 55 °C, usando o material **7a** na presença dos solventes: etanol, *n*-decano, tolueno, acetonitrilo e 1,2-dicloroetano.

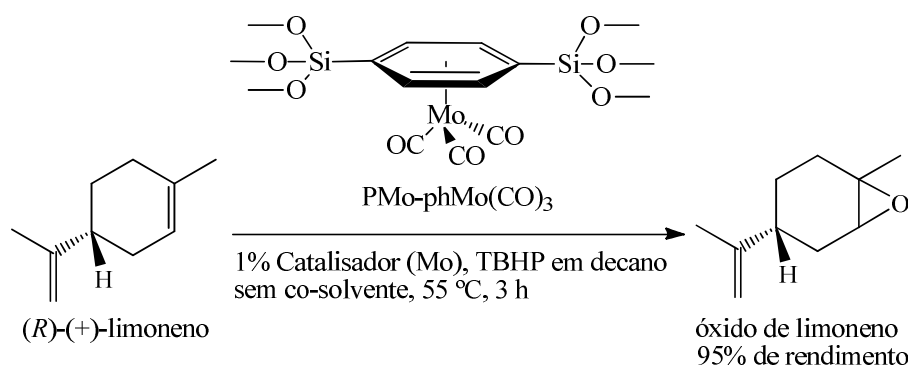
Em todos os ensaios, o epóxido foi sempre o único produto de reacção obtido. Os TOFs ($\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$) iniciais seguem a seguinte tendência: DCE (1075) > acetonitrilo (820) > tolueno (789) > *n*-decano (217) > etanol (26).

A não existência de uma clara relação entre as propriedades dieléctricas destes solventes e a actividade catalítica poderá estar, em parte, relacionada com as diferenças de

polaridade entre a olefina e o oxidante. A natureza polar e prótica do etanol poderá ser uma justificação para o facto de se ter observado uma velocidade muito baixa na reacção de epoxidação, tal como quando se observa uma diminuição análoga quando na reacção ocorre a interferência de *tert*-butil álcool. Por outro lado, um solvente coordenante aprótico como o acetonitrilo favoreceu a velocidade da reacção, obtendo-se 85% de rendimento do epóxido, após 30 minutos de reacção. É de realçar, contudo, que o co-solvente neste tipo de reacção apresenta um papel complexo e cujas justificações para que haja um melhor desempenho dos catalisadores se deve a vários factores. Por exemplo, a influência dos efeitos de adsorção e/ou difusão dos reagentes bem como dos produtos obtidos no meio reaccional podem dever-se a factores de polarização ou de indução que terão um efeito directo na actividade e/ou estabilidade das espécies metálicas.

Avaliação do desempenho catalítico na epoxidação de outras olefinas

O desempenho catalítico de **7a** foi também analisado na epoxidação do (*R*)-(+)-limoneno (Esquema 3.1), do *trans*-2-octeno e do 1-octeno com TBHP anidro a 55 °C, sem adição de co-solvente.



Esquema 3.1

Para as olefinas cíclicas e lineares, a conversão aos 30 min seguiu a seguinte ordem: Cy8 (100%)> 2-octeno (84%)>> 1-octeno (13%), e os epóxidos correspondentes foram os únicos produtos obtidos (Tabela 3.1). Assim, a actividade catalítica é superior na epoxidação da olefina cíclica, *cis*-cicloocteno, relativamente a olefinas lineares.

A epoxidação selectiva do (*R*)-(+)-limoneno é importante uma vez que o óxido de limoneno (1,2-epoxi-*p*-ment-8-eno) é um composto fundamental para a síntese de produtos

da química fina, farmacêuticos, fragrâncias, perfumes, aditivos alimentares e polímeros.[31,32] Processos de produção convencionais baseados em vias que utilizam oxidantes estequiométricos, como perácidos (RCO_3H), produzem quantidades equivalentes de resíduos ácidos, como tal, estão a cair em desuso uma vez que do ponto de vista da química verdes são inaceitáveis. Adicionalmente, essas vias podem levar à formação não selectiva de mono- e diepóxidos assim como de produtos secundários.[33,34,35] Estas desvantagens têm motivado a procura de métodos alternativos baseados na epoxidação catalítica usando catalisadores homogêneos ou, preferencialmente, heterogêneos.[31,33,35-37] A oxidação do (*R*)-(+)-limoneno com TBHP anidro usando os materiais **7a** e **7b** como pré-catalisadores heterogêneos originaram um rendimento de 95% de óxido de limoneno às 3 h de reacção e nenhum produto secundário foi detectado, revelando uma regioselectividade excelente para a epoxidação da ligação dupla do endociclo (Tabela 3.1). Resultados comparáveis foram obtidos com o complexo **6**. Quando se utiliza o TBHP sem qualquer tratamento de pré-secagem, o rendimento de óxido de limoneno às 3 h continua a ser elevado (pelo menos 95% para **7a** e **7b**). Estes resultados mostram ser superiores a resultados publicados com catalisadores baseados em sílicas ou silicatos suportados com molibdénio (Tabela 3.2).[38-40] Mesmo ampliando o termo de comparação com outros tipos de catalisadores heterogêneos, os desempenhos catalíticos dos materiais **7a** e **7b** para a epoxidação do limoneno é comparativamente bom. Por exemplo, vários tipos de sílica contendo titânio foram testadas como catalisadores na oxidação do limoneno com oxidantes, tais como, H_2O_2 , TBHP e hidropéroxido de cumeno, no entanto, há uma tendência para a formação de uma mistura de produtos (monoepóxidos, diepóxidos, carveol e/ou carvona, diol).[41-45] O catalisador SBA-15 com titânio é uma excepção dado que apresenta 100% de selectividade para a formação do epóxido, com os três tipos de oxidantes mencionados acima (Tabela 3.2); contudo, foi necessário utilizar uma temperatura relativamente alta de 80 °C e um tempo de reacção de 24 horas para alcançar quase 100% de rendimento do epóxido (no caso em que se utilizou TBHP).[46] A oxidação selectiva aeróbia do limoneno à temperatura ambiente na presença de complexos de manganês com ligandos salen ou porfirinas coordenados na organossílica funcionalizada SBA-15 foi recentemente publicada por Srinivas e colaboradores,[47] apresentando os melhores resultados de 95-100% de selectividade para o óxido de limoneno com conversões de 62-64% (8 h, Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Comparação de resultados obtidos no presente trabalho com alguma literatura, para a reacção de oxidação do (*R*)-(+)-limoneno com catalisadores sólidos.

Pré-catalisador ou Catalisador ^a	Razão molar ^b Mcat:Lim:Ox	T / °C	Δt / h	Conv. / %	Select. / % ^c	Produtos secundários	Ref.
7a ou 7b	1:100:154	55	3	95	100	–	Cap. 3
(Mo)SiO ₂	0.1:200:300	80	24	81	69	8,9-epóxido	46
						diepóxido, diol	
(Mo)MCM-41	1:68:136	40	24	78	91	diepóxido + diol	47
Mo-MCM-41	1:100:158	55	6	78	100	–	48
		55	24	95	53	diol	
Ti-SBA-15	1:30:47	80	24	97	100 ^d	–	54
Mn(TPP)Cl-SBA-15	1:4688 ^e	25	8	62	95	8,9-epóxido	55
Mn(salen)Cl-SBA-15	1:750 ^e	25	8	64	100	–	55

^{a)} (Mo)SiO₂ = molibdosilicato microporoso; (Mo)MCM-41 = MCM-41 com complexos de MoVI imobilizados; Mo-MCM-41 = catalisador preparado por deposição de MoO₂Cl₂(THF)₂ em MCM-41; Ti-SBA-15 = catalisador preparado por deposição de TiCl₄ no material SBA-15; Mn(TPP)Cl-SBA-15 e Mn(salen)Cl-SBA-15 = catalisadores preparados por ligação directa de complexos de manganês com ligandos de tetrafenilporfirina ou salen no SBA-15 funcionalizado com grupos orgânicos.

^{b)} razão molar Metal:limoneno:TBHP. ^{c)} selectividade ao 1,2-epóxido (óxido de limoneno); ^{d)} o espectro do produto (monoepóxidos e/ou diepóxidos) não foi especificado. ^{e)} oxidante = ar.

Testes adicionais de reciclabilidade do catalisador foram realizados para o material **7b** na reacção de epoxidação do limoneno com TBHP anidro. A conversão do limoneno às 3 h diminuiu nos ciclos de reciclagem sem afectar a selectividade do produto (95, 80, 69, 57 e 48% às 3 h nos ciclos 1 a 5). Estes resultados contrastam com os obtidos com o cicloocteno (que deram rendimentos similares nos ciclos de reciclagem) possivelmente devido a este ser mais reactivo que o limoneno (Tabela 3.1), podendo mascarar algum fenómeno de desactivação catalítica. Outra razão poderá estar relacionada com a formação das espécies metálicas que podem ser menos activas ou mesmo inactivas à medida que se vão formando. Um modo para compensar a desactivação do catalisador passa pelo incremento do tempo de reacção (rendimento do epóxido às 7 h para os ciclos 3, 4 e 5 foram de 84, 73 e 64 %, respectivamente).

3.3. Conclusões

Neste Capítulo mostrou-se que o tratamento do PMO-ph com soluções de Mo(CO)₆ permite a incorporação da unidade Mo(CO)₃ em quantidades que dependem das condições reaccionais. O estudo estrutural efectuado aos materiais preparados mostrou a preservação da estrutura mesoporosa e periódica do híbrido após o tratamento por deposição em fase líquida do complexo homoléptico. O estudo catalítico realizado com os pré-catalisadores sólidos **7a** e **7b** mostraram resultados muito promissores na selectividade do epóxido na reacção de epoxidação catalítica de olefinas em fase líquida com TBHP, e em condições suaves. Não foi observado lixiviação do metal e a natureza da reacção catalítica revelou-se, como esperado, heterogénea. A epoxidação do (*R*)-(+)-limoneno na ausência de co-solventes deu 95% de rendimento de óxido de limoneno às 3 h de reacção. Nos ensaios de reciclabilidade do catalisador, levados a cabo com o substrato *cis*-cicloocteno, rendimentos similares de epóxido foram obtidos às 3 h e em ciclos consecutivos. Para o limoneno, observou-se uma diminuição da velocidade da reacção nos ciclos de reciclagem, contudo os valores de conversão aumentaram com o tempo, e sem modificações na selectividade do produto. A dificuldade em caracterizar as espécies metálicas presentes na superfície do material (devido às baixas quantidades de metal e/ou à intensa sobreposição dos sinais resultantes do próprio PMO-ph) faz com que a compreensão dos fenómenos da desactivação do catalisador não tenha sido possível de definir e consequentemente traz um novo desafio. No futuro, as técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS) e fotoelectrónica de raios-X (XPS) poderão ser úteis a esse respeito.

3.4. Referências

1. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society*, **121** (1999) 9611.
2. T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **402** (1999) 867.
3. B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials*, **11** (1999) 3302.
4. W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Journal of Materials Chemistry*, **15** (2005) 3716.
5. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie, International Edition*, **45** (2006) 3216.

6. P. Van Der Voort, C. Vercaemst, D. Schaubroeck, F. Verpoort, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10** (2008) 347.
7. B. Camarota, S. Mann, B. Onida, E. Garrone, *Chemphyschem*, **8** (2007) 2363.
8. Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Journal of the American Chemical Society*, **124** (2002) 9694.
9. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **416** (2002) 304.
10. N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, *Journal of Materials Chemistry*, **13** (2003) 1910.
11. S. P. Shylesh, M. Jia, A. Seifert, S. Adappa, S. Ernst, W. R. Thiel, *New Journal of Chemistry*, **33** (2009) 184.
12. M. Ohashi, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chemical Communications*, (2008) 841.
13. S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angewandte Chemie, International Edition*, **49** (2010) 184.
14. T. Kamegawa, T. Sakai, M. Matsuoka, M. Anpo, *Journal of the American Chemical Society*, **127** (2005) 16784.
15. J. G. Vitillo, E. Groppo, S. Bordiga, S. Chavan, G. Ricchiardi, A. Zecchina, *Inorganic Chemistry*, **48** (2009) 5439.
16. J. R. Kain, F. E. Kühn, *Dalton Transactions*, (2008) 2221.
17. M. F. Semmelhack, In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; (Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson); Pergamon: Oxford, 1995; Vol. 12, pp 979.
18. M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **79** (2006) 1463.
19. M. Abrantes, S. Gago, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, T. M. Santos, J. Rocha, C. Romão, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2004) 4914, incluindo referências citadas.
20. B. Marler, U. Oberhagemann, S. Voltmann, H. Gies, *Microporous Materials*, **6** (1996) 375.
21. W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, **27** (1999) 19.
22. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, in *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2^a edição, Academic Press, London (1982).
23. Y. H. Zhao, M. H. Abraham, A. M. Zissimos, *The Journal of Organic Chemistry*, **68** (2003) 7368.
24. F. Hoffmann, M. Güngerich, P. J. Klar, M. Fröba, *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007) 5648.
25. B. Onida, L. Borello, C. Busco, P. Ugliengo, Y. Goto, S. Inagaki, E. Garrone, *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 11961.
26. G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeyre, *Chemistry of Materials*, **9** (1997) 2561.
27. D. G. Carroll, S. P. McGlynn, *Inorganic Chemistry*, **7** (1968) 1285.

28. H. Sun, Z. Chen, X. Zhou, *Inorganic Chimica Acta*, 355 (2003) 404.
29. A. Sakthivel, J. Zhao, M. Hanzlik, F. E. Kühn, *Dalton Transactions*, (2004) 3338.
30. M. Abrantes, A. Sakthivel, C. C. Romão, F. E. Kühn, *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (2006) 3137.
31. J. L. F. Monteiro, C. O. Veloso, *Topics in Catalysis*, 27 (2004) 169.
32. C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 11404.
33. G. Grigoropoulou, J. E. Clark, *Tetrahedron Letters*, 47 (2006) 4461.
34. S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *The Journal of Organic Chemistry*, 61 (1996) 5307.
35. A. Bordoloi, F. Lefebvre, S. B. Halligudi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270 (2007) 177.
36. L. D. Pinto, J. Dupont, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Catalysis Communications*, 135 (2008) 9, e referências citadas no texto.
37. S. G. Casuscelli, M. E. Crivello, C. F. Perez, G. Ghione, E. R. Herrero, L. R. Pizzio, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres, M. N. Blanco, *Applied Catalysis A: General*, 274 (2004) 115.
38. U. Arnold, R. Serpa da Cruz, D. Mandelli, U. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 165 (2001) 149.
39. P. C. Bakala, E. Briot, L. Salles, J.-M. Brégeault, *Applied Catalysis, A: General*, 300 (2006) 91.
40. B. Monteiro, S. S. Balula, S. Gago, C. Grosso, S. Figueiredo, A. D. Lopes, A. A. Valente, M. Pillinger, J. P. Lourenço, I. S. Gonçalves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 297 (2009) 110.
41. R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *Journal of Catalysis*, 153 (1995) 177.
42. E. Gianotti, C. Bisio, L. Marchese, M. Guidotti, N. Ravasio, R. Psaro, S. Coluccia, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 5083.
43. M. Guidotti, I. Batonneau-Gener, E. Gianotti, L. Marchese, S. Mignard, R. Psaro, M. Sgobba, N. Ravasio, *Microporous Mesoporous Materials*, 111 (2008) 39.
44. M. V. Cagnoli, S. G. Casuscelli, A. M. Alvarez, J. F. Bengoa, N. G. Gallegos, N. M. Samaniego, M. E. Crivello, G. E. Ghione, C. F. Pérez, E. R. Herrero, S. G. Marchetti, *Applied Catalysis, A: General*, 287 (2005) 227.
45. D. Marino, N. G. Gallegos, J. F. Bengoa, A. M. Alvarez, M. V. Cagnoli, S. G. Casuscelli, E. R. Herrero, S. G. Marchetti, *Catalysis Today*, 133 (2008) 632.
46. F. Chiker, F. Launay, J. P. Nogier, J. L. Bonardet, *Green Chemistry*, 5 (2003) 318.
47. L. Saikia, D. Srinivas, *Catalysis Today*, 141 (2009) 66.

CAPÍTULO 4

Estudos preparativos e catálise de materiais
híbridos mesoporosos derivatizados com a
unidade $\text{Cr}(\text{CO})_3$ nos anéis aromáticos

4.1. Introdução	129
4.2. Resultados e discussão	131
4.2.1. Modificação pós-química do PMO-ph com a unidade $\text{Cr}(\text{CO})_3$	131
<i>Preparação dos materiais e análise por ICP-AOS</i>	131
<i>Difracção de raios-X de pó</i>	133
<i>Espectroscopia de ^{29}Si e ^{13}C NMR CP MAS</i>	134
<i>Espectroscopia vibracional</i>	135
<i>Análise termogravimétrica</i>	136
4.2.2. Estudos sintéticos preliminares por via hidrotérmica para a preparação PMO-ph $\text{Cr}(\text{CO})_3$	138
4.2.3. Estudo catalítico com o pré-catalisador 8a	146
<i>Testes de estabilidade e lixiviação</i>	147
<i>Sugestão para mecanismo de reacção</i>	149
<i>Efeito do solvente</i>	150
4.3. Conclusões	151
4.4. Referências	152

4.1. Introdução

Os complexos $(\eta^6\text{-areno})\text{Cr}(\text{CO})_3$ têm sido objecto de estudo como pré-catalisadores selectivos em numerosas transformações orgânicas,[1,2] tais como a 1,4-hidrogenação de dienos conjugados em monoenos,[3-8] a hidrogenação de alcinos a (Z)-alcenos,[9] e a hidrogenação de compostos α,β -insaturados carbonílicos nos seus congêneres saturados,[9] incluindo reacções de ciclo-adição à temperatura ambiente.[10] O interesse na imobilização destes complexos em suportes poliméricos ou em óxidos inorgânicos prende-se com a obtenção de pré-catalisadores heterogêneos mais práticos para as reacções mencionadas, bem como para a polimerização de alcenos.[11-13] Por exemplo, a adsorção de $(\eta^6\text{-areno})\text{Cr}(\text{CO})_3$ em alumina ou em sílica-alumina origina espécies catalíticas activas na polimerização de etenos.[14-16] Complexos deste tipo têm sido encapsulados nos poros de zeólitos do tipo faujasite, quer por adsorção directa do complexo formado, quer indirectamente por adsorção do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (originando à superfície as espécies $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{O}_z)_3$) seguido pela adsorção do areno.[17-20] Outro método de preparação inclui a formação de uma ligação covalente entre um $\{\eta^6\text{-(organossilil)areno}\}\text{Cr}(\text{CO})_3$ e um silicato, através da reacção de condensação dos complexos alcoxissilanos modificados com os grupos silanol reactivos presentes na superfície da sílica.[21] Todavia, os testes catalíticos preliminares efectuados na polimerização do fenilacetileno não resultaram na

obtenção do produto final desejado, o poli(fenilacetileno), apenas foi detectado a formação de um composto intermediário.

A linha de investigação alternativa envolve a imobilização desses complexos (η^6 -areno) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ em matrizes de sílica ou redes metal--orgânico contendo o grupo aromático.[13,22-24] De um modo geral, os materiais híbridos organossílica são preparados pelo processo sol-gel, no qual ocorre a hidrólise e policondensação de alcoxissilanos substituídos contendo ligações Si-C não hidrolisáveis. A incorporação de complexos organometálicos pode ser realizada por: método A, reacção directa usando um precursor alcoxissilano complexado (η^6 -areno) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ com um, dois ou três grupos $\text{Si}(\text{OR})_3$; método B, hidrólise do precursor organoalcoxissilano seguido da respectiva complexação. O método A assegura normalmente uma melhor homogeneidade do metal complexado ao longo do polímero, e permite também a co-polimerização da ligação metal e dos precursores moleculares sem metal. No caso do método B, a hidrólise-policondensação do $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OR})_3$ leva à formação de um sólido no qual a maioria dos grupos orgânicos se encontram localizados à superfície e reagem prontamente com o complexo homoléptico $\text{Cr}(\text{CO})_6$ originando complexos (η^6 -areno) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ancorados. Porém, a utilização de 1,4-bis(trialcoxissilil)benzeno origina um material híbrido com o benzeno em ponte localizado na superfície interna do sólido, não se encontrando acessível para reacções químicas. Um desenvolvimento importante nesta área foi a introdução de agentes estruturantes na síntese de materiais mesoporosos periódicos, dos quais, e como já mencionado (*vide* Capítulo 1), se tem destacado o híbrido benzeno-sílica (PMO-ph).[25-27] Kamegawa e colaboradores publicaram a preparação de complexos arenotricarbonilo [$-(\text{C}_6\text{H}_4\text{M}(\text{CO})_3)_n-$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$] suportados no PMO-ph através do tratamento do material com vapores de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ou $\text{Mo}(\text{CO})_6$, obtendo 15% de conversão dos grupos fenilo.[28,29]

No presente capítulo descreve-se a imobilização do complexo [$-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3-$] no híbrido PMO-ph por deposição em fase líquida do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ e do $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$. E, uma segunda metodologia será apresentada como estudo sintético preliminar baseado no método hidrotérmico utilizado para a preparação do PMO-ph, com variação da fonte de sílica, através da adição de misturas do precursor orgânico, 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno (BTEB), e correspondente composto organometálico, 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno tricarbonilo de crómio (BTEB- $\text{Cr}(\text{CO})_3$). Todos os materiais obtidos foram caracterizados e é apresentada uma discussão sobre as suas propriedades estruturais. Adicionalmente, foi

realizado um estudo catalítico preliminar com o pré-catalisador **8a** na reacção de oxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP, em fase líquida, a 55 °C.

4.2. Resultados e discussão

4.2.1. Modificação pós-química do PMO-ph com a unidade $\text{Cr}(\text{CO})_3$

Preparação dos materiais e análise por ICP-AOS

A reacção em fase líquida do PMO-ph com soluções de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ em 1,2-dicloroetano, levadas ao refluxo, durante três ciclos de 12 horas e um ciclo de 24 horas, levaram à obtenção dos materiais **8a** e **8b**, respectivamente. Por sua vez, **8c** foi obtido a partir da reacção, também, em fase líquida do PMO-ph com uma solução de $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ em diclorometano, à temperatura ambiente, durante 24 horas (Figura 4.1).

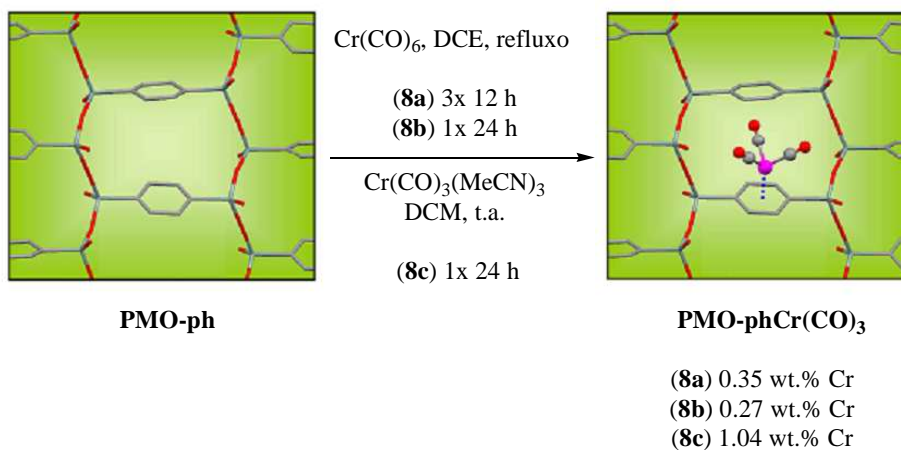


Figura 4.1. Esquema da preparação dos pré-catalisadores $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$ por modificação pós-síntese do material PMO-ph.

A Tabela 4.1 apresenta as condições reaccionais utilizadas na preparação dos materiais modificados **8a**, **8b** e **8c** ($\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$), e respectivas quantidades de metal determinadas por ICP-AOS.

Tabela 4.1. Condições reaccionais utilizadas e ICP-AOS de % Cr nos materiais quimicamente modificados **8a**, **8b** e **8c**.

		Reagente de Mo	Temperatura	$\Delta t_{\text{reacção}} / \text{h}$	% Cr
8a	Ciclo a			12	0.14
	Ciclo b	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Refluxo	+12	0.26
	Ciclo c			+12	0.35
8b	–	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Refluxo	24	0.27
8c	–	$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$	t.a.	24	1.04

De um modo geral, a percentagem de crómio nos materiais modificados é muito baixa, mesmo quando comparados com os dados obtidos no tratamento do PMO-ph com $\text{Mo}(\text{CO})_6$, nas mesmas condições. Por exemplo, o PMO-ph $\text{Mo}(\text{CO})_3$ obtido após 24 h de refluxo apresenta 5.90% de Mo (*vide* Capítulo 3).

Após 12 h de refluxo da mistura PMO-ph com $\text{Cr}(\text{CO})_6$ em 1,2-dicloroetano (ciclo A), foi isolado um sólido com 0.14% de Cr. Este foi ressuspenso numa nova solução do complexo homoléptico, sob as mesmas condições reaccionais, isolado (ciclo B) e um novo ciclo (ciclo C) efectuado, levando a um aumento gradual da quantidade de Cr no material mesoporoso, com 0.35% de Cr (Tabela 1.4). Na reacção seguinte o PMO-ph foi colocado a reagir com uma solução de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durante 24 h, sob as mesmas condições, e o material obtido **8b** apresentou 0.27% de Cr, comparável com os 0.26% de Cr do material isolado no ciclo B de **8a** (2 x 12 h), apesar das diferentes quantidades iniciais do precursor $\text{Cr}(\text{CO})_6$ usadas (**8b**, 1.99 vs **8a ciclo B**, 3.86 mmol g⁻¹). Com o intuito de incrementar a quantidade de metal no suporte, procedeu-se ao tratamento do PMO-ph com uma solução de $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ em diclorometano, à temperatura ambiente, durante 24 h. O material **8c** foi obtido, assim, com 1.04% de Cr. Este aumento significativo de Cr poderá estar relacionado, em parte, com o excesso de $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ (5.13 mmol g⁻¹) utilizado, mas sobretudo com a maior labilidade dos ligandos acetonitrilo, promovendo a coordenação da unidade $\text{Cr}(\text{CO})_3$ aos anéis aromáticos presentes na parede dos poros do material.

É importante referir que todos os materiais obtidos, **8a**, **8b** e **8c** foram analisados pelos métodos de caracterização descritos em seguida, e facultaram dados idênticos. Portanto, como dados representativos serão apresentados e discutidos a informação estrutural relativa ao material **8a**.

Difracção de raios-X de pós

A Figura 4.2 ilustra os difractogramas de raios-X de pós (DRX) do PMO-ph e do PMO-ph $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**8a**).

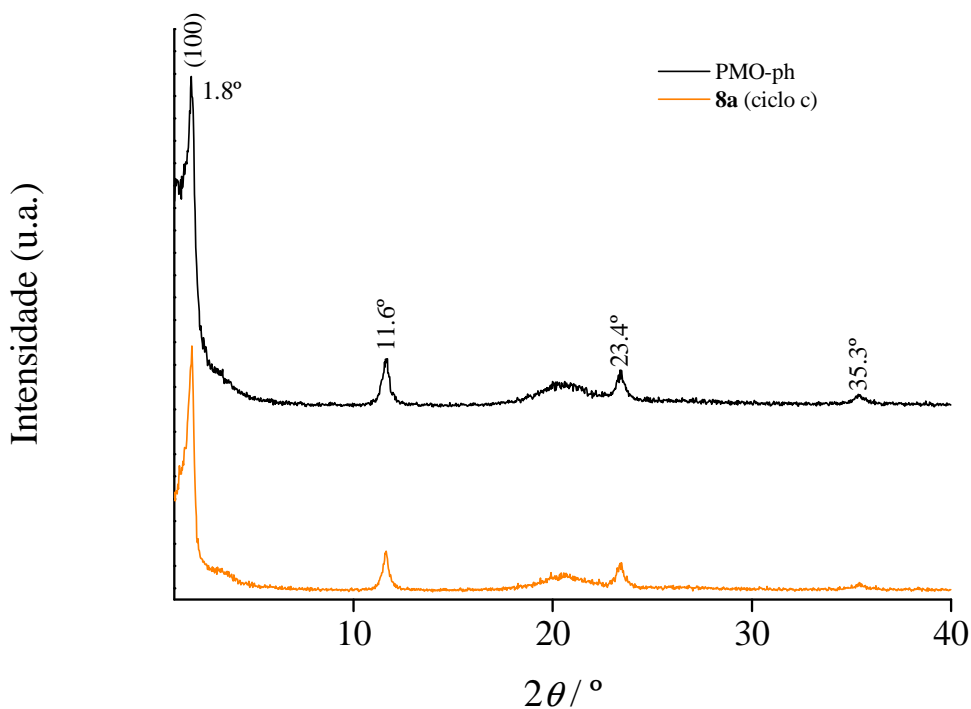


Figura 4.2. Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, dos materiais PMO-ph e **8a**.

O perfil do PMO-ph foi discutido no capítulo anterior, e no presente caso interessa a sua comparação com o material modificado com a unidade $\text{Cr}(\text{CO})_3$, cujo material revela um perfil similar, indicativo de que houve retenção da estrutura mesoporosa assim como da periodicidade à escala molecular.

Espectroscopia de ^{29}Si e ^{13}C NMR CP MAS

As ressonâncias identificadas no espectro de ^{29}Si NMR CP MAS do material PMO-phCr(CO)₃ (**8a**) a -80.5, -71.5 e -62.0 ppm foram atribuídas às espécies organossilicas T³, T² e T¹, respectivamente [$\text{T}^m = \text{RSi}(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$] (Figura 4.3). Quanto à presença de espécies Si-O, normalmente apresentadas por $\text{Q}^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$, não foram observáveis sinais na zona dos 110 a -90 ppm, indicativo que não ocorreu clivagem da ligação Si-C durante o tratamento de pós-síntese do PMO-ph.

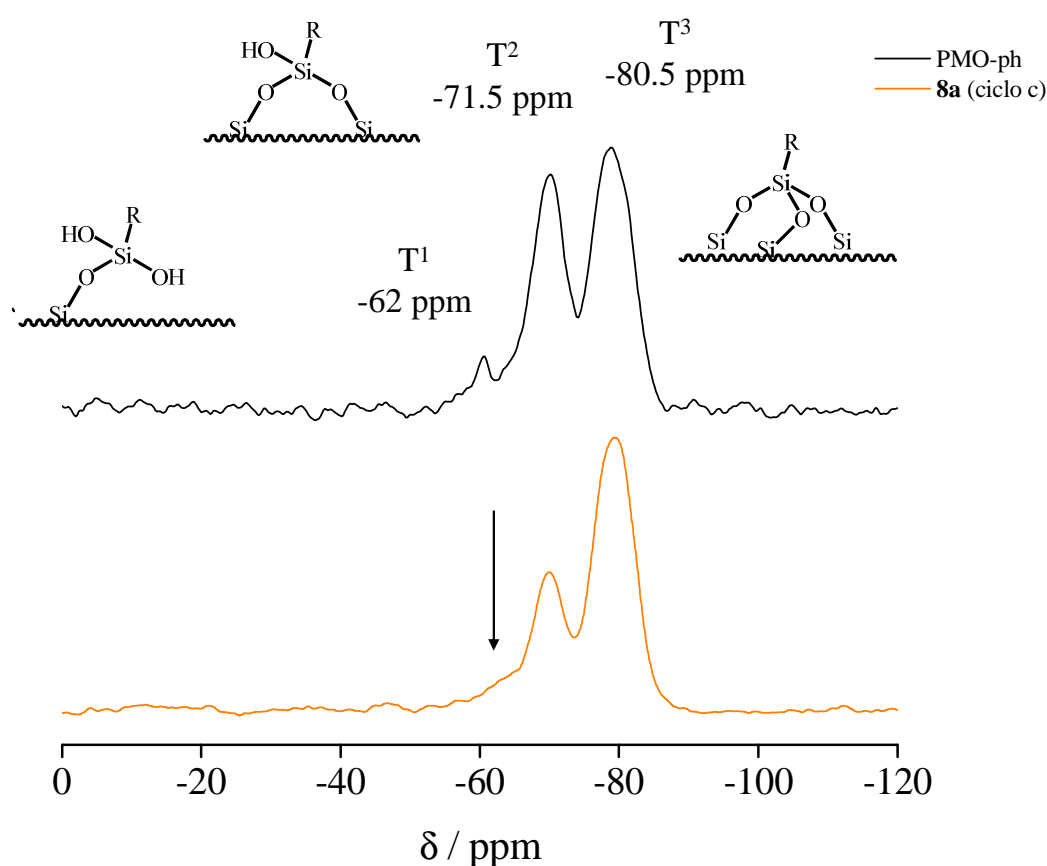


Figura 4.3. Espectros de ^{29}Si NMR CP MAS dos materiais PMO-ph e **8a**.

O espectro de ^{13}C NMR CP MAS do material PMO-phCr(CO)₃ apresenta um único sinal a 133 ppm característico dos átomos de carbono do anel de benzeno (Figura 4.4). A ausência das ressonâncias características dos átomos de carbono complexados ao Cr(CO)₃ (esperada por volta dos 95 ppm) e dos ligandos carbonilo (esperada por volta dos 230 ppm)

poderá dever-se à baixa percentagem de crómio no material, como revelou a análise de ICP-AOS.

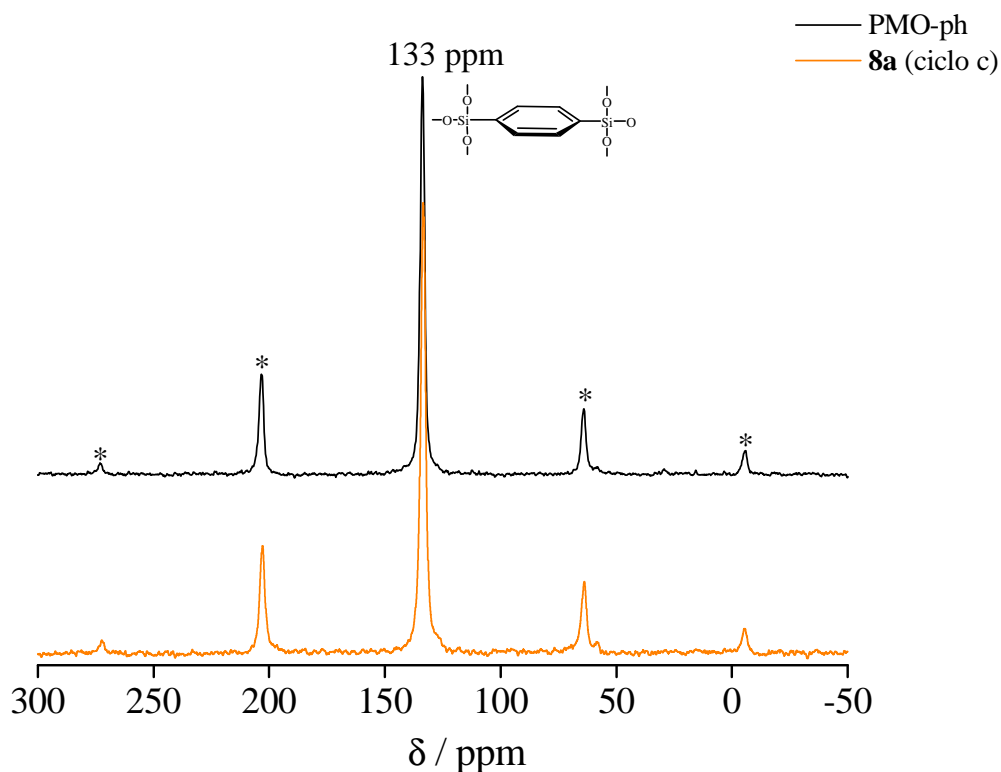


Figura 4.4. Espectros de ^{13}C NMR CP MAS dos materiais PMO-ph e **8a**. * bandas de rotação laterais.

Espectroscopia vibracional

Os espectros de FT-IR do PMO-ph e do PMO-ph $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**8a**) exibem as bandas características, e já descritas no capítulo anterior, do material mesoporoso periódico quase cristalino. O material **8a** apresenta adicionalmente uma banda muito fraca a 1978 cm^{-1} atribuída ao modo de vibração dos grupos carbonilo da unidade $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Figura 4.5).[5b,8,9a,9b,11]

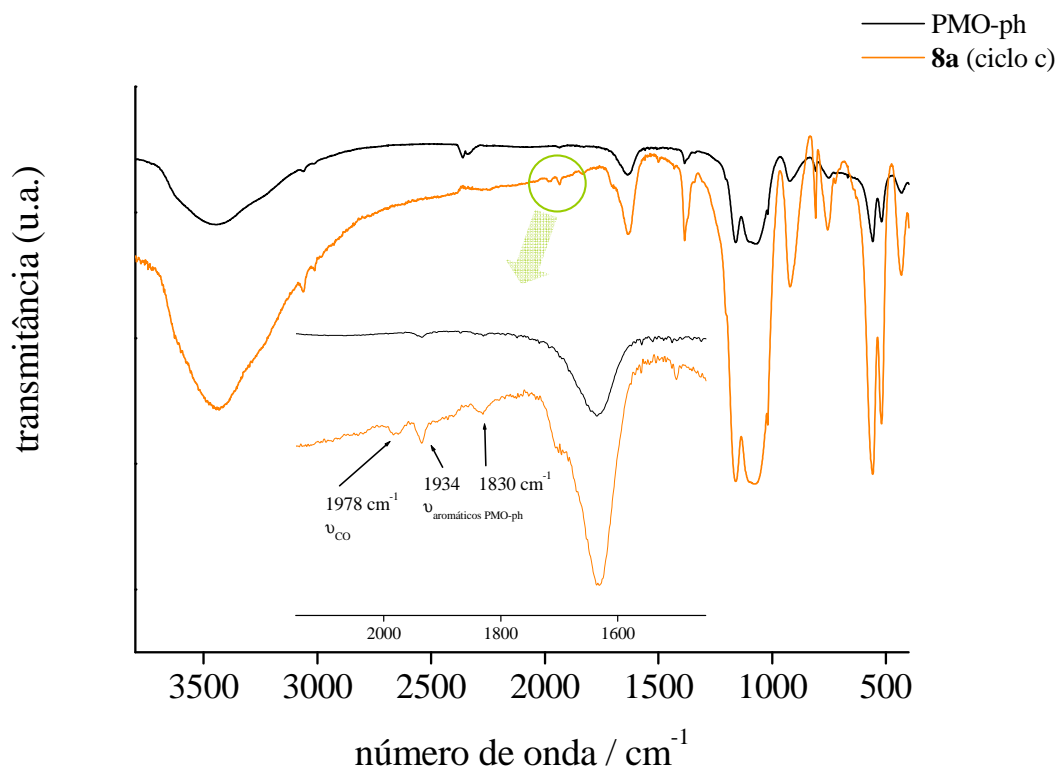


Figura 4.5. Espectros de FT-IR, no intervalo 3600-400 cm^{-1} , dos materiais PMO-ph e **8a**. Expansão entre os 2200-1500 cm^{-1} com indicação das bandas atribuídas aos modos de vibração dos grupos carbonilo fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do PMO-ph, ao ar, apresenta uma perda de massa de 8.0% abaixo dos 100 °C associada à dessorção de moléculas de água. A segunda perda de massa ocorre acima dos 550 °C e corresponde à decomposição e liberação dos fragmentos orgânicos presentes nas paredes dos poros (Figura 4.6).

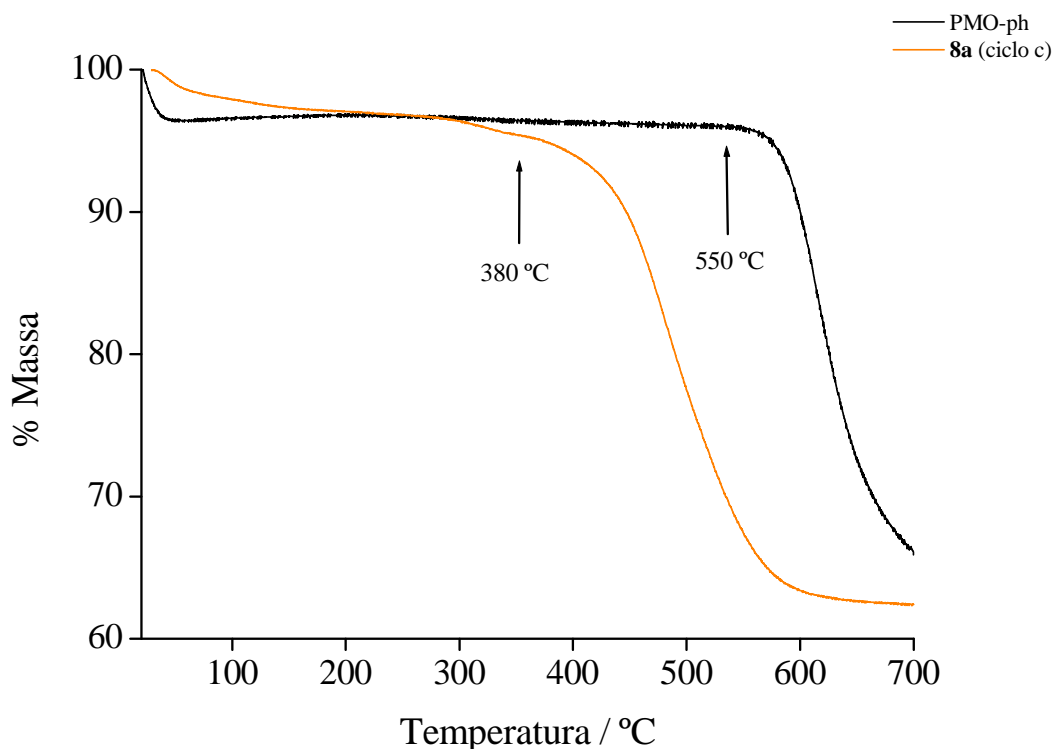


Figura 4.6. Termogramas dos materiais PMO-ph e **8a**.

A curva termogravimétrica de **8a** mostra uma pequena perda de massa de 2.7% desde a temperatura ambiente até 150 °C, a segunda perda de massa de 1.4% ocorre entre 250 e 350 °C, e a total decomposição sucede acima dos 380 °C. O pequeno degrau centrado à volta dos 300 °C pode dever-se à libertação de monóxido de carbono, e encontra-se de acordo com dados publicados para sílicas geles híbridas orgânicas-inorgânicas preparadas por polimerização hidrolítica sol-gel com precursores do tipo $(\text{areno})\text{Cr}(\text{CO})_3$ possuindo um, dois ou três grupos $\text{Si}(\text{OMe})_3$.^[9b] Tomando em consideração uma perda “background” de pelo menos 0.5% no intervalo 250 – 350 °C, a verdadeira perda de massa devido à remoção de monóxido de carbono é inferior a 0.9%, valor este relativamente próximo do valor calculado de 0.6% baseado na quantidade de 0.35% Cr no material. Embora a percentagem de metal seja baixa, poder-se-á sugerir que as espécies de crómio suportadas e formadas por descarbonilação térmica promovem a decomposição e libertação dos fragmentos orgânicos das paredes dos poros, diminuindo consequentemente a estabilidade do material.

4.2.2. Estudos sintéticos preliminares por via hidrotérmica para a preparação PMO-phCr(CO)₃

Com vista à preparação do material PMO-phCr(CO)₃, a segunda estratégia sintética adoptada baseou-se nas condições hidrotérmicas utilizadas para a preparação do híbrido orgânico-inorgânico mesoporoso PMO-ph (*vide* Capítulo 3). Para o efeito, utilizou-se como fonte de sílica o mesmo precursor orgânico, o 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno (BTEB), e o correspondente composto coordenado ao fragmento Cr(CO)₃, o tricarbonilo 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno de crómio (BTEB-Cr(CO)₃). A análise por espectroscopia de NMR ¹³C efectuada ao produto resultante da reacção do BTEB com o tricarbonilo triacetonnitrilo de crómio (Cr(CO)₃(CH₃CN)₃) mostrou sempre a obtenção de misturas entre o precursor orgânico e o complexado, através da atribuição das ressonâncias a 133 e 97 ppm características do anel de benzeno não coordenado e coordenado ao fragmento metálico, respectivamente (*vide* Capítulo 7). De modo, que as reacções hidrotérmicas foram realizadas usando sempre a mistura BTEB/BTEB-Cr(CO)₃ resultante dessa mesma reacção, como se pode ver na Figura 4.7.

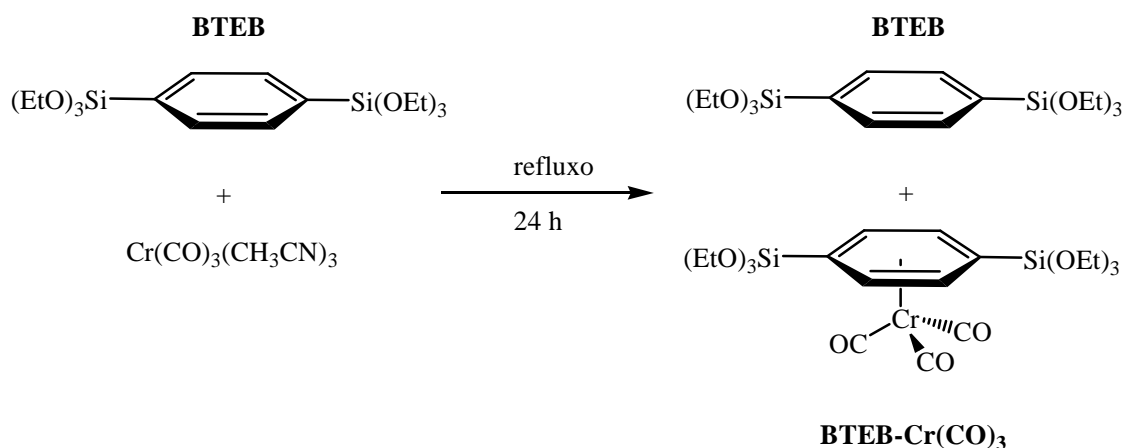


Figura 4.7. Representação esquemática da preparação da mistura de fonte de sílica BTEB/ BTEB-Cr(CO)₃.

Dependendo da quantidade de complexo $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ adicionada no início da reacção foram obtidas misturas de BTEB/BTEB-Cr(CO)₃ com proporções teóricas aproximadas de 22/78, 43/57 e 76/24%, originando os compostos **9a**, **9b** e **9c**,

respectivamente. Assim, as tentativas de síntese do material $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$ foram realizadas por dissolução do tensioactivo (ODTMA) em água ultra-pura a 60 °C, com subsequente adição de uma solução de hidróxido de sódio 6 M. Após arrefecimento da solução, até à temperatura ambiente, foi adicionada gota-a-gota a mistura BTEB/BTEB- $\text{Cr}(\text{CO})_3$, respectivamente, tendo o cuidado de, durante este processo, manter uma atmosfera de azoto, para evitar a sua polimerização. A solução resultante foi colocada a reagir durante 20 h, à temperatura ambiente e, em seguida, colocada sob condições estáticas mais 20 h, a 80 °C. Os sólidos resultantes foram isolados após filtração, e secos sob vácuo. A remoção do tensioactivo foi efectuada, por tratamento com uma mistura de etanol e ácido clorídrico (37%), durante 7 h, a 50 °C. No final, filtraram, lavaram-se os sólidos com etanol e foram secos sob vácuo (Figura 4.8). Todos os materiais foram caracterizados, os que apresentam tensioactivo designam-se por **9at**, **9bt** e **9ct**, com excepção para o **9ct**, os sólidos sem tensioactivo são **9a** e **9b**.

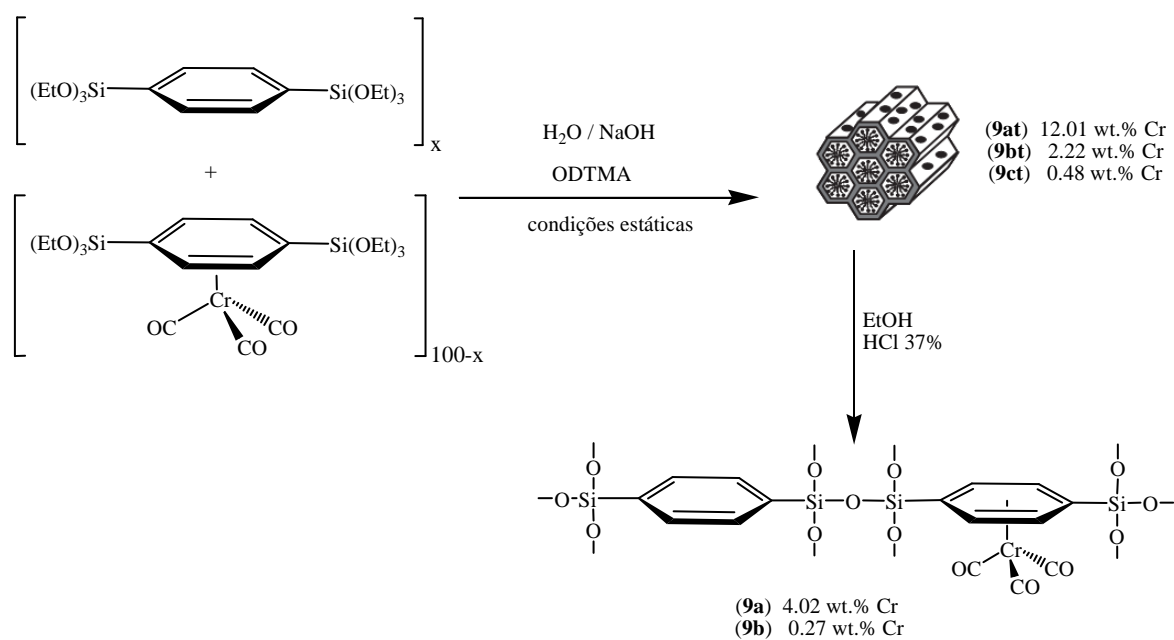


Figura 4.8. Representação esquemática das tentativas de preparação dos materiais quimicamente modificados com o fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_3$ em condições estáticas e respectivas percentagens de Cr obtidas por análise de ICP-OES.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de crómio obtidos por análise de ICP-OES nos materiais obtidos antes e depois do tratamento com a solução ácida.

Tabela 4.2. Análise de ICP-OES de Cr dos sólidos (com e sem tensioactivo) obtidos por via hidrotérmica.

Preparação	BTEB/BTEB-Cr(CO) ₃ %	Com ODTMA	% Cr	Sem ODTMA	% Cr
9a	22 / 78	9at	12.01	9a	4.02
9b	43 / 57	9bt	2.22	9b	0.27
9c	76 / 24	9ct	0.48	–	–

De um modo geral, a quantidade de crómio nos materiais obtidos decresce na ordem **9at** > **9bt** > **9ct** assim como nos materiais sem tensioactivo **9a** e **9b**, resultado consistente com a diminuição de quantidade de BTEB-Cr(CO)₃ usado inicialmente na reacção. Observa-se também uma diminuição significativa de crómio nos materiais após o passo de extracção do tensioactivo, por exemplo, o material **9bt** após tratamento com a solução ácida diminui de 2.22 para 0.27% de Cr, que comparando com os dados obtidos nos materiais modificados quimicamente por um processo de pós-síntese (Tabela 4.1) não revela um incremento significativo de metal no material. A comparação das percentagens de crómio antes e depois do processo de extracção sugere fortemente que a solução ácida promove a descoordenação do metal aos anéis aromáticos.

O estudo estrutural preliminar realizado aos materiais obtidos envolveu essencialmente os métodos de caracterização de difracção de raios-X de pós, e espectroscopia de NMR ¹³C e ²⁹Si CP MAS como forma de avaliar o tipo de material formado.

A Figura 4.9 apresenta os difractogramas de raios-X de pós dos materiais preparados nas condições hidrotérmicas antes (**9at**, **9bt** e **9ct**) e depois da remoção (**9a** e **9b**) do tensioactivo, bem como do material comparativo PMO-ph.

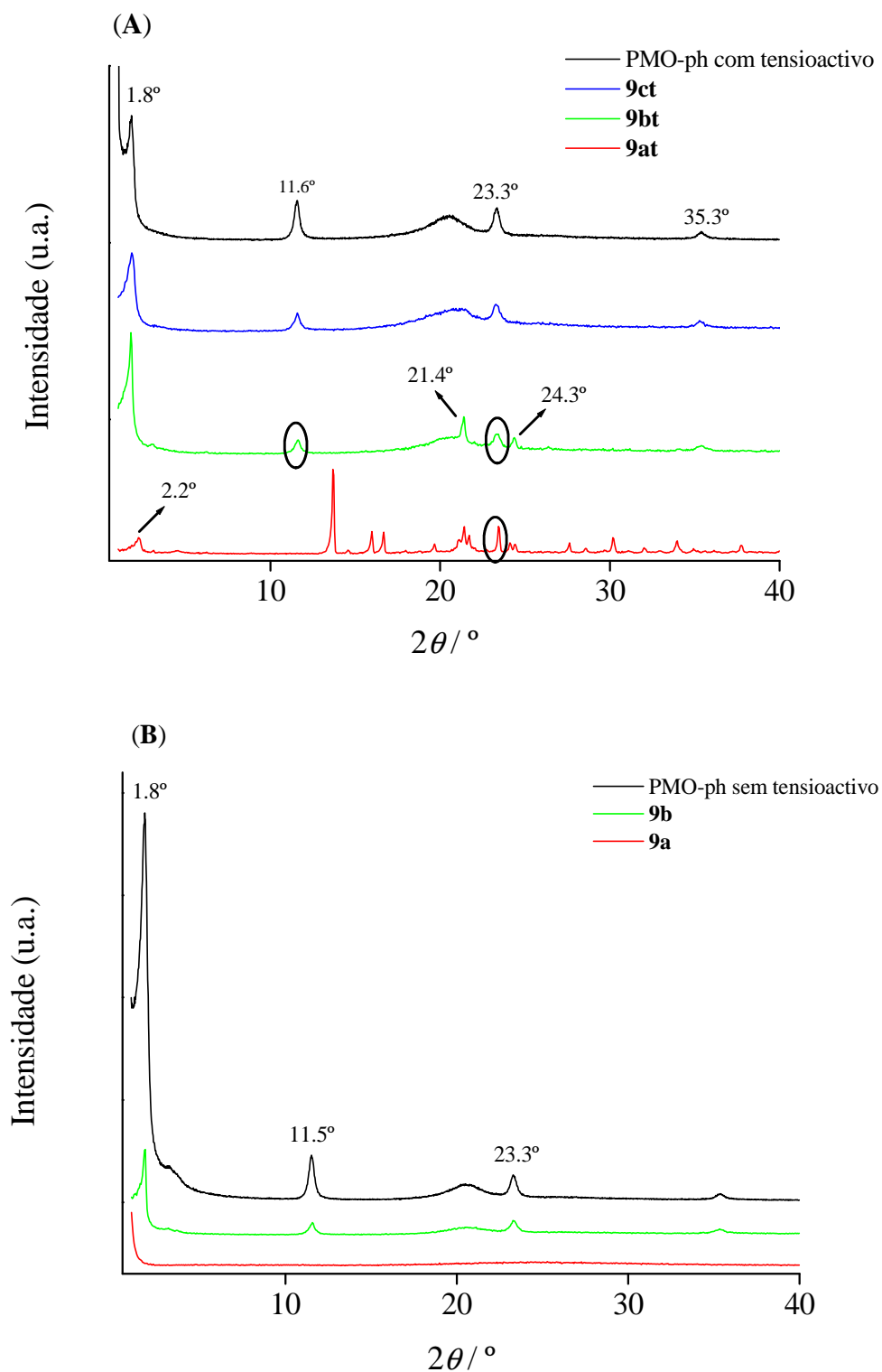


Figura 4.9. Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, (A) dos materiais antes da extracção do tensioactivo PMO-ph, **9at**, **9bt** e **9ct** e (B) depois da extracção do tensioactivo PMO-ph, **9a** e **9b**.

O difractograma da amostra **9at** (Figura 4.9 (A)) revelou uma mistura de fases e consequentemente um perfil substancialmente diferente do típico do PMO-ph. Contudo, a presença do pico com intensidade baixa a 2.3° indica que pelo menos uma fase apresenta ordem mesoestrutural. A comparação entre os difractogramas de **9at**, do tensioactivo ODTMA, complexos de crómio $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ e $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ e com o Na_3CrO_4 não forneceram dados conclusivos sobre o tipo de fases formadas. A ausência de picos a valores de ângulos elevados no difractograma do material **9a** (Figura 4.9 (B)), resultante do tratamento de **9at** com a solução ácida, indica uma acentuada perda de ordem estrutural.

Por outro lado, a diminuição de $\text{BTEB-Cr}(\text{CO})_3$ nas condições de síntese favoreceu a formação de uma fase semelhante à do PMO-ph, como se observa nos perfis de **9bt** e **9ct**. Inclusive, a utilização de apenas 10% de $\text{BTEB-Cr}(\text{CO})_3$ origina um material mais puro, ordenado, sem fases secundárias, revelando um difractograma idêntico ao do PMO-ph. Como para o material **9at**, o difractograma de **9bt** foi comparado com possíveis compostos presentes na amostra e observou-se uma correspondência com o Na_3CrO_4 . A Figura 4.10 apresenta o difractograma do material **9bt** (linha vermelha) e as linhas verticais azuis correspondem aos picos de maior intensidade do Na_3CrO_4 , sendo assim possível observar que estas aparecem nos valores dos picos extra do material **9bt**, relativamente ao PMO-ph.

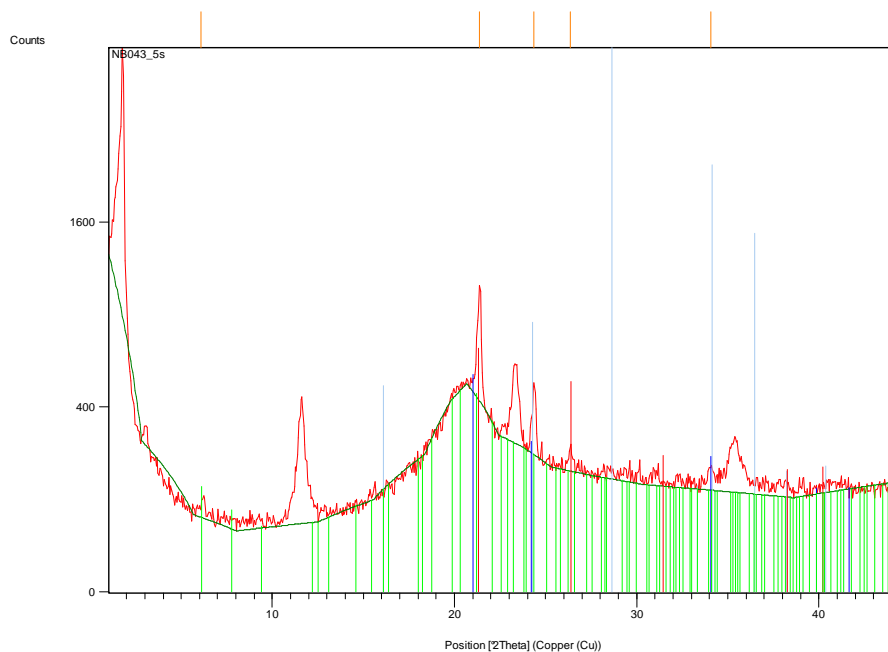


Figura 4.10. Difractograma de raios-X de pós do material **9bt** com Na_3CrO_4 .

Observa-se que, após o tratamento ácido ao material **9bt**, essa segunda fase foi removida e o perfil final corresponde ao perfil típico do PMO-ph, ou seja, não houve destruição da ordem mesoestrutural dos canais adjacentes. Portanto, estes resultados indicam que a perda de ordem estrutural observada na análise dos difractogramas de **9at** e **9a** não se deve ao passo de extracção do tensioactivo. Assim, poderá sugerir-se que a presença da unidade $\text{Cr}(\text{CO})_3$ no anel aromático do trialcoxossilano BTEB induz a uma alteração da sua reactividade não favorecendo, quando usado como única fonte de sílica, nas condições hidrotérmicas utilizadas, a formação de um material mesoestruturado e com periodicidade ao longo dos canais. A procura da proporção ideal entre o precursor orgânico e o coordenado ao crómio em conjunto com variações do meio reaccional, como por exemplo, a utilização de um tensioactivo com uma maior cadeia hidrocarbonada, a alteração do pH, da temperatura e/ou do tempo de reacção, poderá conduzir ao sucesso da preparação de materiais com centros metálicos coordenados aos grupos orgânicos presentes na parede dos canais, em reacções únicas com complexos de trialcoxissilano.

A Figura 4.11 apresenta os espectros de ^{13}C NMR CP MAS dos sólidos **9at**, **9a**, **9bt**, **9b** e **9ct**.

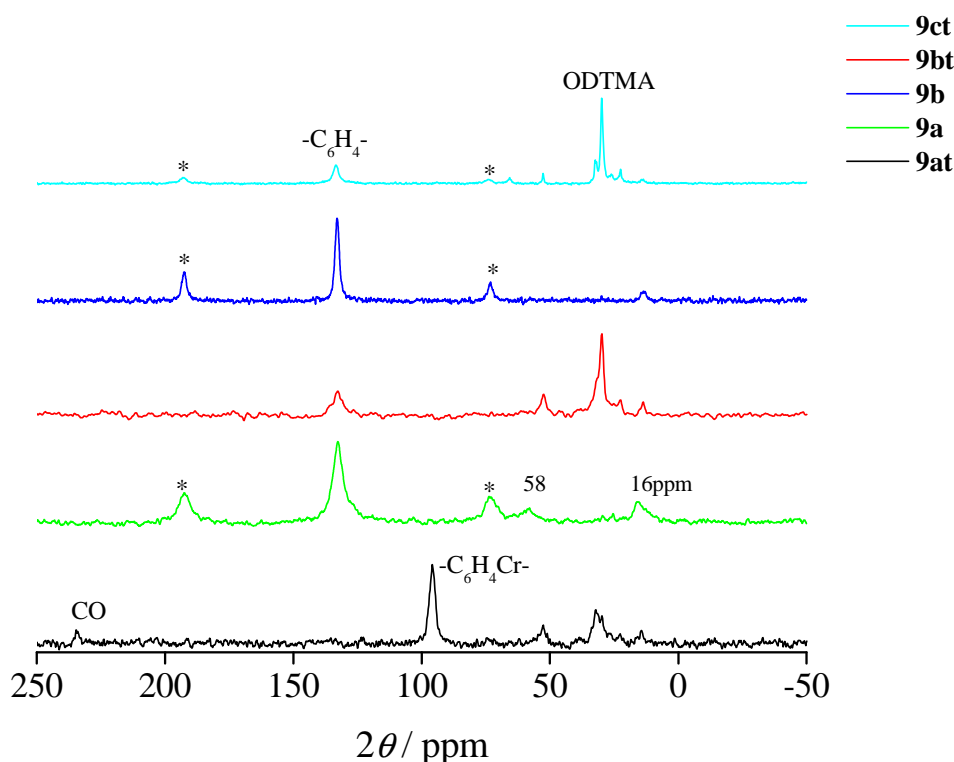


Figura 4.11. Espectros de ^{13}C NMR CP MAS dos sólidos (com e sem tensioactivo) obtidos por via hidrotérmica. * bandas de rotação laterais.

O espectro da amostra **9at** mostra uma ressonância a 96 ppm, característica de grupos arenos coordenados com metais, um sinal a 234 ppm, correspondente aos grupos carbonilo do fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_3$, assim como, sinais na região 50–0 ppm derivados do tensioactivo presente na amostra. A comparação com o espectro de **9a** (sem tensioactivo) indica que ocorreu descoordenação da unidade metálica ao areno, uma vez que, se observa um desvio do sinal para 133 ppm, valor característico de arenos livres, e não se observam sinais por volta dos 230-250 ppm característicos dos grupos carbonilo. Estes dados suportam a diminuição da percentagem de crómio observada nos dados obtidos por análise de ICP-AES (Tabela 4.2). A presença de uma segunda fase, como foi observada por difracção de raios-X, também é visível no espectro de **9a** com a presença de sinais a 54.4 e 16.3 ppm, que por comparação com os restantes espectros, não correspondem a possíveis restos de tensioactivo. Nos espectro das amostras **9bt** e **9ct** observam-se também as ressonâncias características do tensioactivo, mas o sinal atribuído aos anéis coordenados com o fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_3$, e os sinais do grupo carbonilo, não são visíveis, apenas se identifica o sinal característico dos anéis benzénicos livres. A ausência do sinal característico dos anéis coordenados poderá estar relacionada com a baixa percentagem de fragmento metálico nas amostras, como revelaram os dados de ICP-AES, e consequentemente o sinal fica sobrepuesto pelo ruído.

Os espectros de ^{29}Si NMR CP MAS colectados para os materiais preparados em condições hidrotérmicas **9at**, **9bt** e **9ct** encontram-se na Figura 4.12.

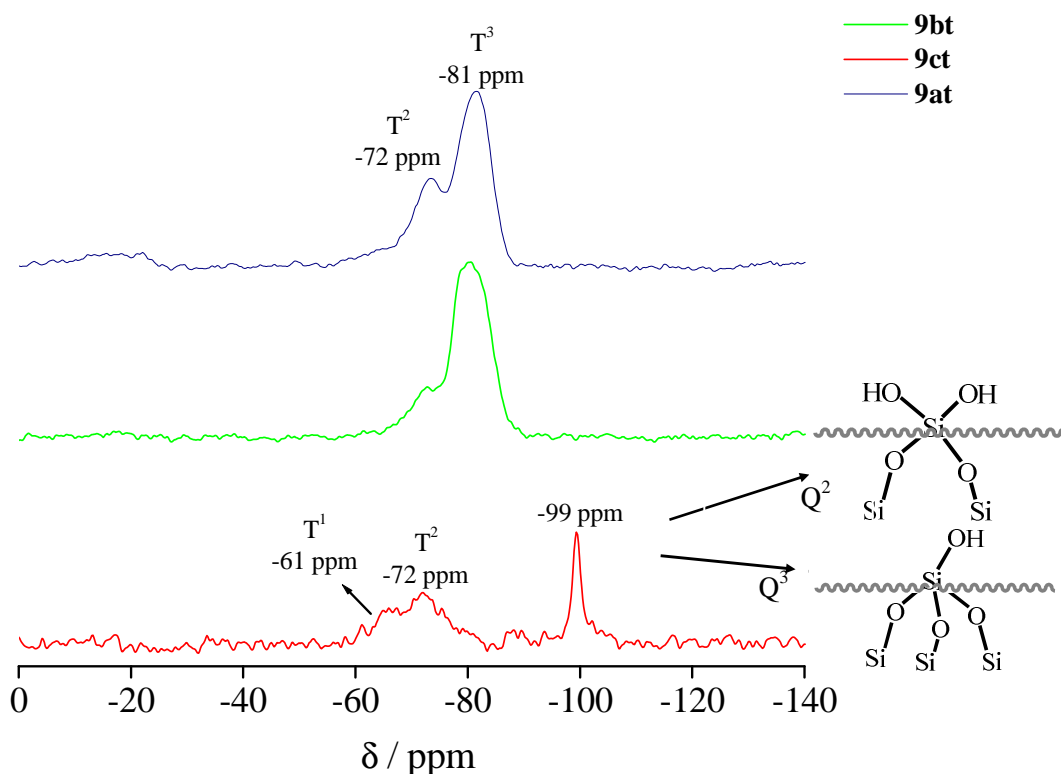


Figura 4.12. Espectros de ^{29}Si NMR CP MAS referentes às amostras com tensoactivo **9at**, **9bt** e **9ct**. O material **9ct** apresenta a banda que poderá ser atribuída aos sinais Q^2 ou Q^3 .

Os espectros das amostras **9bt** e **9ct** mostram uma banda de forte intensidade a -81 ppm e uma banda mais fraca a -72 ppm, correspondentes aos sinais T^3 (C=C)-Si-(OSi)₃ e T^2 (C=C)-Si-(OSi)₂(OH), respectivamente, e que se encontram concordantes com os dados do material orgânico-inorgânico PMO-ph. A banda atribuída ao sinal T^1 (C=C)-Si-(OSi)(OH)₂ não é visível devido à presença do tensoactivo nos poros dos materiais. Todavia, e reforçando os dados anteriores (XRD e ^{13}C NMR CP MAS), o espectro de ^{29}Si NMR CP MAS obtido para amostra **9at** apresenta diferenças face aos espectros das amostras **9bt** e **9ct**, preparadas com uma mistura da fonte de sílica BTEB e BTEB- $\text{Cr}(\text{CO})_3$. A ressonância a -99 ppm aparece como a banda mais forte e afunilada e poderá ser atribuída ao sinal Q^3 ((HO)-Si-(OSi)₃) ou Q^2 ((HO)₂-Si-(OSi)₂), enquanto que, as bandas largas a -61 e -72 ppm poderão ser atribuídas a sinais T^2 e T^1 . Portanto, poder-se-á inferir que ocorreu alguma quebra da ligação Si-C do complexo de trialcoxissilano (BTEB- $\text{Cr}(\text{CO})_3$) durante a reacção de policondensação do material **9at**, nas condições hidrotérmicas típicas da preparação do PMO-ph.

4.2.3. Estudo catalítico com o pré-catalisador 8a

O desempenho catalítico do pré-catalisador PMO-phCr(CO)₃ (**8a**) foi avaliado na reacção de oxidação do *cis*-cicloocteno (Cy8) com TBHP, a 55 °C, usando como co-solvente o 1,2-dicloroetano (DCE), com a razão molar **8a**:Cy8:TBHP 0.2:100:159. A selectividade para o 1,2-epoxiciclooctano atingiu 100 e 94% para valores de conversão de 50 e 88%, respectivamente, às 6 h e 24 h de reacção (Figura 4.13). O produto secundário maioritário formado e identificado foi o 2-cicloocteno-1-ano.

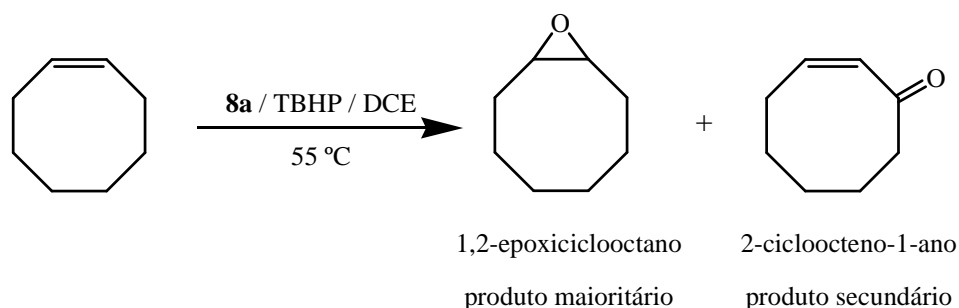


Figura 4.13. Oxidação catalítica do *cis*-cicloocteno com o material **8a**.

Por comparação, quando esta reacção foi realizada na presença do pré-catalisador com 1.5% de molibdénio, com a razão molar Mo:Cy8:TBHP 1:100:154, o epóxido formou-se com rendimentos quantitativos ao final de 1 hora (*vide* Capítulo 3). A formação de epóxido e enonas como produtos maioritários foi reportada anteriormente em reacções de oxidação catalítica com crómio de Δ^5 -esteróides com TBHP usando diclorometano como solvente.[17]

Ensaio em branco, sob as mesmas condições reaccionais, mostraram que na ausência do PMO-phCr(CO)₃ ou só na presença do PMO-ph as conversões às 6/24 h são muito baixas, na ordem dos 2/4% e 2/7%, respectivamente (Figura 4.14). Logo, o resultado catalítico obtido com o PMO-phCr(CO)₃ indica que as espécies catalíticas activas contêm crómio. A reacção de oxidação do *cis*-cicloocteno quando conduzida sob atmosfera de azoto não sofreu uma diminuição da sua velocidade de reacção, sugerindo que o TBHP é o oxidante envolvido na (ep)oxidação.

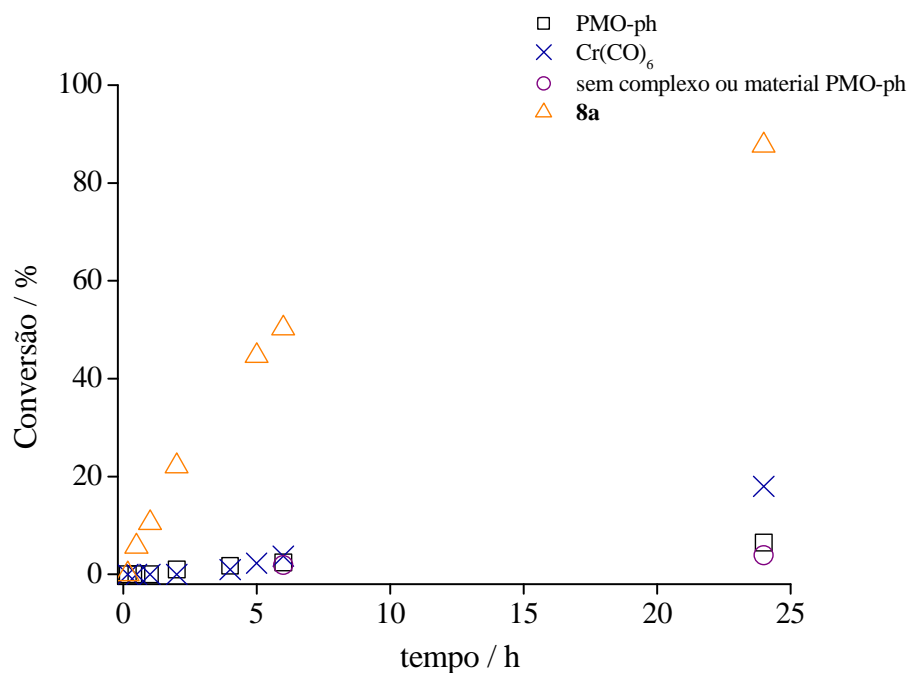


Figura 4.14. Curva cinética da epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP, a 55 °C, na presença do pré-catalisador $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$ (**8a**), do $\text{Cr}(\text{CO})_6$, do PMO-ph e sem catalisador ou material.

Por outro lado, a substituição do pré-catalisador **8a** pelo $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (usando quantidades equivalentes de crómio) levou a uma diminuição significativa das conversões para 4 e 18% às 6 e 24 h, respectivamente. Provavelmente, a dissolução do precursor leva à sua decomposição em espécies de crómio menos activas ou mesmo inactivas diminuindo, consequentemente, a velocidade da reacção quando comparado com o $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$ (sob as mesmas condições de oxidação). Pode-se, deste modo, inferir que a estabilidade das espécies metálicas que se encontram imobilizadas no PMO-ph é superior àsquelas que se encontram presentes na fase homogénea.

Testes de estabilidade e lixiviação

Após o primeiro ciclo catalítico com o $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$, o catalisador foi separado da mistura reaccional por centrifugação, lavado com *n*-hexano, seco à temperatura ambiente e usado para o segundo ciclo. Baseado nas conversões atingidas às 6/24 h, a

velocidade da reacção decresceu significativamente do primeiro para o segundo ciclo, possivelmente, devido à lixiviação do metal durante a reacção (Figura 4.15). Quando o sólido foi recuperado e utilizado no terceiro ciclo, apenas se observou uma pequena diminuição da velocidade de reacção (comparação com o segundo ciclo, Figura 4.15); após 24 h as conversões foram de 69% para o segundo ciclo e 68% para o terceiro ciclo. Nos três ciclos consecutivos o epóxido foi o produto maioritário e o 2-cicloocteno-1-one foi o produto secundário formado com menos de 5% de rendimento às 24 h.

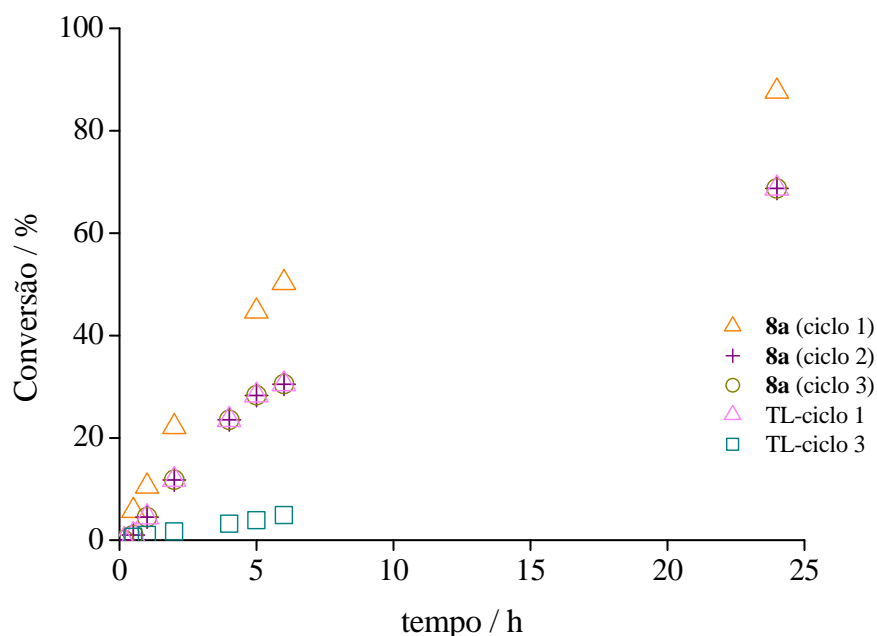


Figura 4.15. Curva cinética da epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP, a 55 °C, na presença do pré-catalisador PMO-phCr(CO)₃ (**8a**) (ciclo 1, ciclo 2, ciclo 3) e, teste de lixiviação para **TL-ciclo1** e **TL-ciclo3**.

Com o intuito de compreender a natureza homo/heterogénea da reacção catalítica foram realizados testes de lixiviação (TL) para o primeiro ciclo (designado **TL-ciclo1**) e para o terceiro ciclo (designado **TL-ciclo3**). Os testes de lixiviação foram realizados por separação das fases sólidas das misturas reaccionais (primeiro e terceiro ciclo) aos 30 min de reacção por filtração a quente; os filtrados foram colocados a reagir por mais 5.5 h à mesma temperatura (55 °C). O aumento na conversão entre os 30 min e as 6 h foram de 19% para **TL-ciclo1** e de 4% para **TL-ciclo3**, comparativamente com 45% e 27% para, respectivamente, o primeiro e terceiro ciclo sem o passo da filtração, e 2% para os ensaios

em branco. Os resultados obtidos sugerem que o primeiro ciclo catalítico ocorre em fase heterogénea e homogénea (possivelmente devido à ocorrência de lixiviação parcial), e nos ciclos subsequentes a natureza da reacção é essencialmente heterogénea.

O espectro de ATR FT-IR do sólido recuperado após o terceiro ciclo é similar ao espectro do sólido inicial do $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$ excepto a banda do modo de vibração do grupo CO a 1978 cm^{-1} que desapareceu, indicativo de descarbonilação das espécies de metal imobilizadas no material.

Observa-se um período de indução de pelo menos 10 min para o primeiro e segundo ciclo, que em parte se deve à relativa formação lenta das espécies oxidantes activas (é esperado que envolva uma descarbonilação primária, pelo menos durante o primeiro ciclo).

Sugestão para mecanismo de reacção

Possivelmente, o TBHP interage com o crómio no estado de valência zero originando um intermediário oxometal com estado de valência elevado que será responsável pela transferência do átomo de oxigénio da olefina. Esta transferência poderá proceder por um mecanismo de reacção em cadeia por iniciação radicalar, através de um carbocatião ou através da formação de um metaloxetano, ou por uma combinação destes mecanismos.[18] Na reacção com o pré-catalisador $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$ foi detectado, por GC-MS, na mistura reaccional o di-*tert*-butilperóxido. Este forma-se a partir da decomposição do TBHP em radicais livres alcoxi e alquil peroxi iniciadoras num processo de transferência electrónica. Quando a reacção do *cis*-cicloocteno com TBHP foi levado a cabo na presença do $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$ usando quantidades equimolares de TBHP e de um agente sequestrador de radicais livres (*radical scavenger*) (2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol, designado RS) observou-se uma diminuição da velocidade de reacção, indicativo da formação de radicais livres intermediários. Contudo, foram obtidas conversões significativas na ordem de 11/47% às 6/24 h, com o epóxido a ser o único produto obtido. Pode-se conjecturar sobre dois possíveis mecanismos envolvidos na oxidação do *cis*-cicloocteno: (a) um processo radicalar de cadeia livre (possivelmente responsável pela oxidação alílica do *cis*-cicloocteno na correspondente enona, que no entanto não foi identificada quando se utilizou o RS), e (b) um processo baseado em oxometais responsáveis pela epoxidação do

cis-cicloocteno no correspondente epóxido (o único produto formado quando se utilizou o RS).

Tendo em consideração que a selectividade do epóxido foi de, pelo menos, 94% com 88% de conversão, o processo heterolítico é o que melhor encaixa na reacção do *cis*-cicloocteno usando o PMO-phCr(CO)₃ como pré-catalisador. Considerações mecanísticas similares encontram-se na literatura para a reacção de olefinas com TBHP na presença de CrO₃ e piridinas mono e bidentadas: a oxidação alílica da olefina e a decomposição do TBHP foram reportados como sendo reacções com radicais livres, o que não é o caso da reacção de epoxidação, dado que, esse mecanismo depende da formação do complexo intermediário TBHP-CrO₃.^[18c] Importa mencionar que no caso (a) a reacção em cadeia poderá ocorrer na solução, contribuindo para o pequeno incremento na conversão entre os 30 min e as 6 h para a **TL-ciclo3** (os radicais livres formaram-se antes da filtração do sólido).

Efeito do solvente

O efeito do solvente foi estudado na reacção de oxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP e PMO-phCr(CO)₃ como pré-catalisador, a 55 °C, com tolueno ou *n*-hexano em substituição do DCE, ou não usando co-solvente (apenas o *n*-decano presente na solução do oxidante) (Tabela 4.3).

Após 6 h, o último sistema foi o que deu a maior conversão de 71% (face a 43-50% para os outros sistemas), atingindo 85% às 24 h. Este valor é comparável com a conversão obtida com DCE (88%) e superior aos outros solventes apolares (64% para o tolueno e 70% para o *n*-hexano).

Tabela 4.3. Reacção do *cis*-cicloocteno com TBHP a 55 °C catalisada com o PMO-phCr(CO)₃ (**8a**).

Solvente	Conversão (%)	Selectividade do epóxido (%)
	6 / 24 h	6 / 24 h
1,2-dicloroetano	50 / 88	100 / 94
Tolueno	43 / 64	100 / 100
<i>n</i> -hexano	44 / 70	100 / 93
<i>n</i> -decano	71 / 85	91 / 90

Os resultados contrastantes obtidos com os diferentes co-solventes podem em parte dever-se à elevada polaridade do DCE (é necessário um balanço que tome em consideração a polaridade da superfície do suporte PMO e as diferentes polaridades dos reagentes). Não foram observados efeitos significativos na distribuição do produto: o epóxido foi sempre o único produto obtido às 6 h de reacção e, após 24 h, a sua selectividade foi no mínimo de 93%.

4.3. Conclusões

O material híbrido PMO-ph foi modificado com espécies carbonílicas de crómio através da deposição em fase líquida do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ e $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$. A análise de ICP-OES indicou quantidades de metal no material substancialmente inferiores às obtidas previamente usando $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sob as mesmas condições experimentais. As tentativas para a preparação de um material idêntico ($\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$) com maior quantidade de fragmento metálico foram realizadas num só passo reaccional, e em condições estáticas, utilizando para o efeito como fonte de sílica uma mistura do precursor orgânico BTEB e respectivo complexo de crómio BTEB- $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Contudo, este método preparativo levou a valores de crómio semelhantes aos obtidos pelo método de modificação pós-síntese do PMO-ph. Foi também observado que a utilização de uma mistura de fonte de sílica com maior quantidade de complexo BTEB- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (preparação **9a**) não promoveu a formação de um material poroso nem tão pouco periódico. Resultados mais favoráveis foram obtidos quando se diminuiu a quantidade de complexo BTEB- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ e se aumentou o precursor orgânico especialmente na preparação **9c**, cujas condições reacionais se aproximam das utilizadas para o PMO-ph. Portanto, a procura de condições reacionais propícias à não segregação de fases e na remoção do tensioactivo, a fim de evitar a descoordenação da unidade metálica aos anéis, é uma linha de investigação que carece ainda de um estudo mais profundo.

A dificuldade encontrada para uma análise exacta das espécies de crómio presentes nos materiais relacionou-se, essencialmente, com a baixa percentagem de metal suportada, inferior aos limites mínimos de detecção dos métodos de caracterização disponíveis durante o decorrer deste trabalho. A espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS) e de absorção de raios-X (EXAFS) poderão ser dois métodos de caracterização úteis para a

determinação destas espécies de crómio. O material PMO-phCr(CO)₃ **8a** promove a epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP, levando a uma reacção mais rápida do que com o homoléptico Cr(CO)₆ em fase homogénea. A reciclagem e testes de lixiviação realizados sugerem que as espécies activas de crómio coordenadas no PMO-ph são responsáveis pela reacção de epoxidação nos ciclos de reciclagem. A descarbonilação dos complexos suportados ocorre e está postulado (baseado nos testes em que se usou o agente sequestrador de radicais livres) que a reacção da olefina com o TBHP envolve uma combinação de mecanismos radicalares e não radicalares (com a última possibilidade sendo a responsável pela formação do epóxido, uma vez que é o produto maioritário).

4.4. Referências

1. M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Synthesis*, (1993) 643.
2. J. H. Rigby, M. A. Kondratenko, *Topics in Organometallic Chemistry*, 7 (2004) 181.
3. M. Cais, D. Fraenkel, K. Weidenbaum, *Coordination Chemistry Reviews*, 16 (1975) 27.
4. P. Le Maux, J. Y. Saillard, D. Grandjean, G. Jaouen, *The Journal of Organic Chemistry*, 45 (1980) 4524.
5. P. Le Maux, R. Dabard, G. Simonneaux, *Journal of Organometallic Chemistry*, 241 (1983) 37.
6. J. R. Tucker, D.P. Riley, *Journal of Organometallic Chemistry*, 279 (1985) 49.
7. M. Sodeoka, Y. Ogawa, Y. Kirio, M. Shibasaki, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 39 (1991) 309.
8. T. Chandiran, S. Vancheesan, *Journal of Molecular Catalysis*, 88 (1994) 31.
9. M. Sodeoka, M. Shibasaki, *The Journal of Organic Chemistry*, 50 (1985) 1147.
10. J. H. Rigby, L. W. Mann, B. J. Myers, *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 8773.
11. C. U. Pittman, Jr., B. T. Kim, W. M. Douglas, *The Journal of Organic Chemistry*, 40 (1975) 590.
12. R. A. Awl, E. N. Frankel, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, (1981) 557.
13. R. Ophir, Y. Shvo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 140 (1999) 259.
14. G. Hunter, C. H. Rochester, A. G. Wilkinson, J. Paton, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93 (1997) 1205.
15. G. Hunter, C. H. Rochester, A. G. Wilkinson, J. Paton, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92 (1996) 4763.
16. G. Hunter, C. H. Rochester, A. G. Wilkinson, J. Paton, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92 (1996) 5093.

17. S. Özkar, G. A. Ozin, K. Moller, T. Bein, *Journal of the American Chemical Society*, **112** (1990) 9575.
18. C. Brémard, *Coordination Chemistry Reviews*, **178-180** (1998) 1647.
19. W. M. Shirley, S. P. Scoville, *Inorganic Chemistry*, **42** (2003) 358.
20. Y. Huang, R. R. Poissant, *Langmuir*, **18** (2002) 5487.
21. M. Morán, I. Cuadrado, M. C. Pascual, C. M. Casado, J. Losada, *Organometallics*, **11** (1992) 1210.
22. G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeyre, *Journal of Materials Chemistry*, **5** (1995) 793.
23. G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeyre, *Chemistry of Materials*, **9** (1997) 2561.
24. S. S. Kaye, J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, **130** (2008) 806.
25. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **416** (2002) 304.
26. N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, *Journal of Materials Chemistry*, **13** (2003) 1910.
27. S. Fujita, S. Inagaki, *Chemistry of Materials*, **20** (2008) 891.
28. T. Kamegawa, T. Sakai, M. Matsuoka, M. Anpo, *Journal of the American Chemical Society*, **127** (2005) 16784.
29. M. Matsuoka, T. Kamegawa, T.-H. Kim, T. Sakai, M. Anpo, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **10** (2010) 314.

CAPÍTULO 5

Influência de ciclodextrinas na oxidação
catalítica do *cis*-cicloocteno com carbonilos
metálicos

5.1. Introdução	157
5.2. Preparação e caracterização dos complexos de inclusão	159
5.2.1. Preparação dos complexos de inclusão	159
5.2.2. Caracterização dos Complexos de Inclusão	160
<i>Análise elementar</i>	160
<i>Espectroscopia de FT-Infravermelho</i>	160
<i>Difracção de raios-X de pós</i>	161
<i>Análise termogravimétrica</i>	164
<i>Espectroscopia de ^{13}C NMR CP MAS</i>	167
5.2.3. Estrutura cristalina do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl@TRIMEB}$	171
5.3. Estudos de descarbonilação oxidativa	173
5.4. Estudo catalítico	176
5.5. Conclusão	183
5.6. Referências	184

5.1. Introdução

No Capítulo 1 foi apresentada a família dos complexos tricarbonilo de molibdénio(VI) com a fórmula geral $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ [$\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Bz} = \text{CH}_2\text{Ph}$); $\text{X} = \text{Cl}$, alquilo ou ansa-alquilo]. Os estudos catalíticos conduzidos com estes compostos demonstraram que são precursores catalíticos efectivos quando oxidados com TBHP originando *in situ* espécies catalíticas activas, do tipo $\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{X}$ e $[\text{Cp}'\text{MoO}_2]_2(\mu\text{-O})$, para a epoxidação de olefinas, em fase líquida e na presença do mesmo oxidante. A recuperação e reutilização destes catalisadores homogéneos mostrou-se viável, embora se tenha constatado uma diminuição da actividade catalítica nos ciclos de reciclagem sucessivos devido à formação do *tert*-butanol (proveniente do consumo de TBHP) e simultânea perda de catalisador. Adicionalmente, a actividade destes compostos revelou-se dependente dos substituintes presentes no anel ciclopentadienilo. Por outro lado, os complexos $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ exibiram elevada estabilidade durante o processo oxidativo (não ocorrendo quebra da ligação do metal ao ligando ciclopentadienilo, ao grupo cloro e/ou ao grupo alquilo).[1-7] A heterogeneização desta família em suportes inorgânicos, ou a sua utilização num meio reaccional homogéneo bifásico, são dois métodos clássicos utilizados como forma de evitar o aumento de concentração do *tert*-butanol (nos ciclos catalíticos sucessivos) na mesma fase que o catalisador, assim como de facilitar a recuperação deste,

já que em sistemas puramente homogêneos ocorre inevitavelmente perda do catalisador.[8] Por exemplo, os precursores catalíticos $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ têm sido suportados em materiais micro[9] e mesoporosos[10-14] ordenados, bem como, imobilizados em líquidos iônicos à temperatura ambiente.[15,16] A maioria das reacções com estes catalisadores são investigadas em solventes apolares mas, recentemente, a sua química começou a ser explorada em meio aquoso com os oxidantes TBHP e H_2O_2 , dado que alguns complexos Cp^*Mo oxo como, por exemplo, o bimetalico $[\text{CpBzMoO}_2]_2(\mu\text{-O})$, demonstraram elevada estabilidade em condições hidrolíticas.[17-19] Contudo, até à data, nenhum destes complexos se mostrou capaz de activar o H_2O_2 .

Um método alternativo e potencialmente interessante para a modificação destes sistemas catalíticos consiste na formação de compostos de inclusão com ciclodextrinas (CDs). Como referido no Capítulo 1, estas permitem acomodar na sua cavidade hidrofóbica complexos que contenham ligandos hidrofóbicos, através de ligações não-covalentes, como é o caso do anel ciclopentadienilo.[20-26] Portanto, a utilização de ciclodextrinas na reacção de epoxidação de olefinas com espécies activas de molibdénio poderá ser benéfica nos casos em que o complexo livre é inicialmente activo mas que ao longo do ciclo catalítico perde actividade como resultado da sua decomposição ajudando, assim, à sua estabilização durante a reacção oxidativa e, subsequentemente, facilitar na sua reciclagem e reutilização. Por outro lado, as ciclodextrinas são excelentes suportes orgânicos para serem aplicados em meios aquosos. A encapsulação do complexo $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ na ciclodextrina- β e na TRIMEB originou complexos de inclusão com estequiometria 1:1 (hóspede:hospedeiro). Ensaio catalíticos na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno em fase líquida, usando como oxidante o TBHP, com estes complexos de inclusão mostraram que o $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{CONH}_2@ \beta\text{-CD}$ apresentava um enorme potencial para ser usado em sistemas heterogêneos sólido – líquido (em condições não aquosas, usando uma solução de *n*-decano ou uma mistura de solventes, *n*-decano/1,2-dicloroetano), enquanto que, o complexo análogo com a TRIMEB se mostrou mais apropriado para sistemas homogêneos (*n*-decano) ou sistemas bifásicos líquido – líquido (água/*n*-hexano).[25]

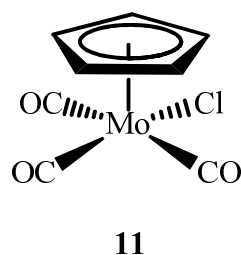
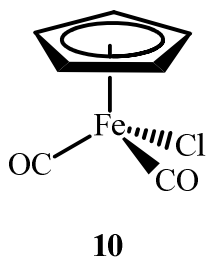
Na sequência desta linha de investigação, o presente capítulo pretende avaliar o desempenho catalítico dos complexos de inclusão $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \beta\text{-CD}$ e $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \text{TRIMEB}$, com base no potencial das ciclodextrinas permitirem e/ou

melhorarem a actividade catalítica do complexo pré-catalítico $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno em condições catalíticas típicas e em meio aquoso, na presença dos oxidantes TBHP e H_2O_2 . Para um aprofundamento na compreensão da reactividade destes complexos em solução aquosa e com estes oxidantes examinou-se sucintamente uma das características mais óbvias do sistema catalítico, a libertação dos grupos carbonilo, a partir dos seus perfis de libertação de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). Para efeitos comparativos, e de forma a obter um retrato mais alargado da reactividade de carbonílicos metálicos, o complexo $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$, e encapsulado nas mesmas ciclodextrinas foram também estudados.

5.2. Preparação e caracterização dos complexos de inclusão

5.2.1. Preparação dos complexos de inclusão

A solubilidade dos complexos, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**10**) e $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**11**), e das ciclodextrinas, β -CD e TRIMEB, determinou o método de preparação dos complexos de inclusão, partindo-se sempre de uma estequiometria molar de 1:1 (CD/complexo).



A encapsulação de **10**, complexo ligeiramente solúvel em água, foi levada a cabo usando uma mistura de água e etanol. Assim, o complexo de inclusão **10**@ β -CD (**12**), após arrefecimento lento da mistura reaccional, precipitou como um sólido microcristalino laranja. Por sua vez, o aducto **10**@TRIMEB (**13**) foi isolado após evaporação completa dos solventes, dada a elevada solubilidade da TRIMEB em solução.

O complexo de inclusão **11**@ β -CD (**14**), sólido microcristalino cor de tijolo, formou-se na interface da mistura de solventes diclorometano e água, onde o complexo **11** e a β -

CD se encontravam solubilizados, respectivamente. A elevada solubilidade da TRIMEB em solventes orgânicos permitiu que a formação de **11**@TRIMEB (**15**) ocorresse após dissolução de **11**, numa solução do hospedeiro em diclorometano.

5.2.2. Caracterização dos Complexos de Inclusão

Análise elementar

A análise elementar (*vide* Parte Experimental) dos complexos de inclusão, $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@}\beta\text{-CD}$ (**12**), $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@TRIMEB}$ (**13**), $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl@}\beta\text{-CD}$ (**14**) e $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl@TRIMEB}$ (**15**), mostrou uma relação final complexo/CD aproximada da estequiometria inicialmente pretendida 1:1.

Espectroscopia de FT-Infravermelho

Nos espectros de FT-IR adquiridos para cada complexo de inclusão identificaram-se, para além das bandas intensas e típicas das ciclodextrinas, as bandas características dos grupos carbonilo dos hóspedes, entre os 1940 e 2050 cm^{-1} . A Figura 5.1 ilustra, como espectros representativos, os espectros obtidos para a $\beta\text{-CD}$, para o complexo $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl}$ (**11**) e para o complexo de inclusão $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl@}\beta\text{-CD}$, em que se observa nitidamente as três bandas do hóspede a 2046, 1977 e 1928 cm^{-1} (região assinalada). Tal como para este espectro, o espectro do $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl@TRIMEB}$ apresentou também as três bandas características do grupo CO. Para os compostos $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@}\beta\text{-CD}$ e $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@TRIMEB}$ observaram-se duas bandas correspondentes aos dois grupos carbonilo do hóspede **10**.

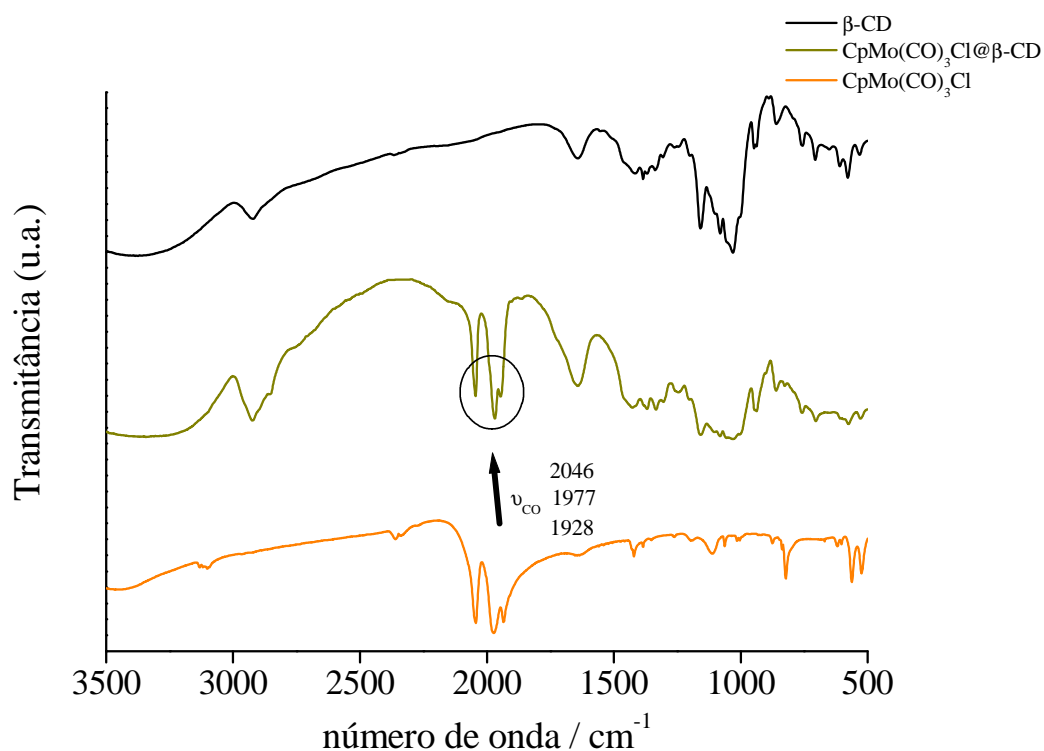


Figura 5.1. Espectros de FT-IR, no intervalo 3500-500 cm^{-1} , da β -CD e dos compostos $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \beta$ -CD e $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**11**). A região atribuída aos modos de vibração da ligação CO encontra-se assinalada.

Difracção de raios-X de pó

A Figura 5.2 ilustra os difractogramas de raios-X de pó da β -CD hidratada, dos compostos $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**10**) e $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**11**), e respectivos complexos de inclusão, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@ \beta$ -CD e $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \beta$ -CD.

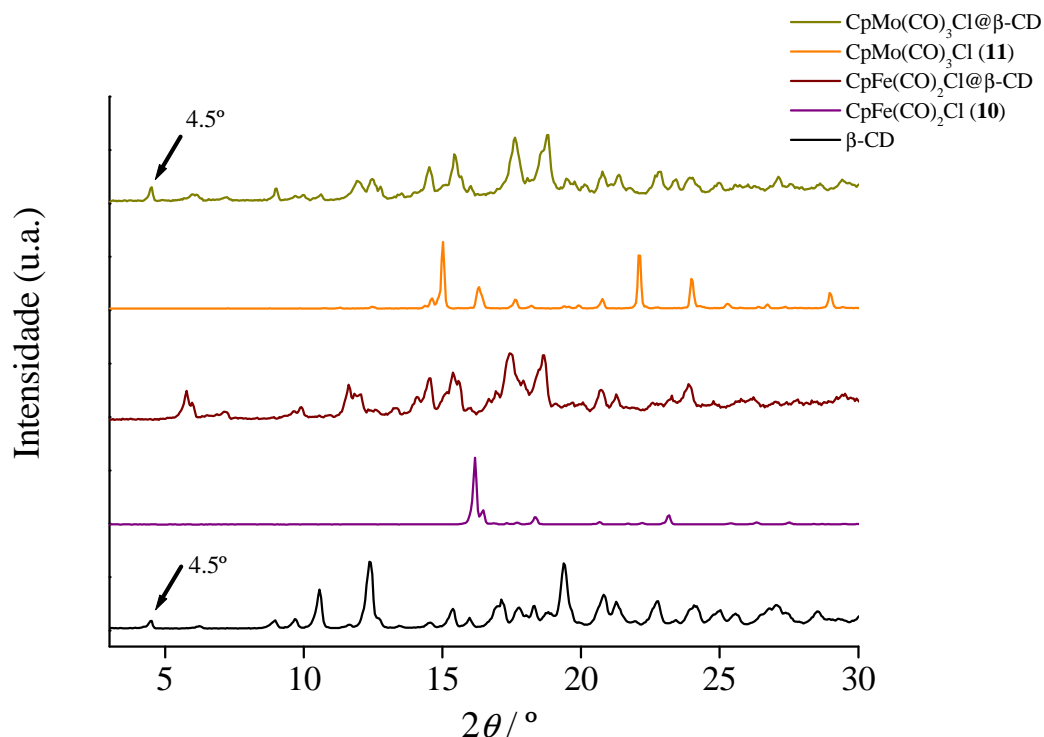


Figura 5.2. Difractogramas de raios-X de pós da $\beta\text{-CD}$ hidratada, dos complexos **10** e **11**, e dos complexos de inclusão **10@** $\beta\text{-CD}$ e **11@** $\beta\text{-CD}$.

Os perfis relativos aos complexos de inclusão **10@** $\beta\text{-CD}$ e **11@** $\beta\text{-CD}$ são notoriamente diferentes dos perfis individuais quer da $\beta\text{-CD}$ quer dos respectivos hóspedes **10** e **11**.

Primeiramente, importa referir que a ciclodextrina- β pode adoptar diferentes tipos de empacotamento, como mostra a Figura 5.3.

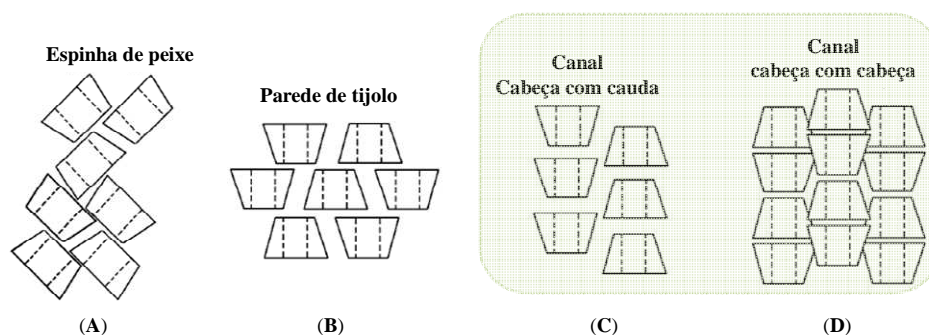


Figura 5.3. Representação esquemática dos tipos de empacotamento que os complexos de inclusão podem adoptar: (A) espinha de peixe, (B) camada, (C e D) canal. Em destaque está o tipo de empacotamento que o aducto $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@}\beta\text{-CD}$ sugere adoptar.

A comparação do difractograma do complexo de inclusão $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@}\beta\text{-CD}$ com o perfil de referência apresentado por Caira,[27] para o caso de séries isostruturais caracterizadas por dímeros de $\beta\text{-CD}$ com empacotamento em canal (grupo espacial C_2), sugere que o **10**@ $\beta\text{-CD}$ adopta uma das direcções do empacotamento em canal (em destaque na Figura 5.4 (C) ou (D)). Este tipo de empacotamento foi já previamente identificado em vários complexos de inclusão da $\beta\text{-CD}$ com moléculas organometálicas, tais como ferrocenos modificados quimicamente,[28] complexos mistos do tipo sandwich,[29] e complexos carbonílicos de molibdénio do tipo semi-sandwich.[30,31]

Em termos de valores de 2θ observa-se que a maioria das reflexões presentes no difractograma do composto **11**@ $\beta\text{-CD}$ apresenta mudanças nas suas intensidades e os valores das reflexões se deslocam ligeiramente quando comparados com o difractograma da $\beta\text{-CD}$ hidratada. A reflexão centrada a 4.5° (ver Figura 5.3) é característica de um empacotamento do tipo em camada (Figura 5.4 (B)), como observado no difractograma da $\beta\text{-CD}$ hidratada, ou em compostos de inclusão da $\beta\text{-CD}$ com hóspedes relativamente pequenos.[27]

Os difractogramas de raios-X de pós dos complexos **10** e **11**, da TRIMEB e respectivos aductos, **10**@TRIMEB e **11**@TRIMEB, encontram-se na Figura 5.4. A fraca cristalinidade apresentada no difractograma de **10**@TRIMEB não permitiu identificar o tipo de empacotamento neste aducto. Não obstante, a sobreposição das reflexões relativas às componentes individuais de **10** e da TRIMEB são claramente distintas, sugerindo fortemente que foi isolado um verdadeiro complexo de inclusão.[32] O **11**@TRIMEB exhibe um difractograma definido, cuja atribuição pode ser feita também a uma nova fase correspondente a um complexo de inclusão. O seu perfil sugere que o empacotamento apresenta similitude com o mesmo descrito por Mentzafos e colaboradores para um composto de inclusão 1:1 da TRIMEB com laurato de etilo.[33]

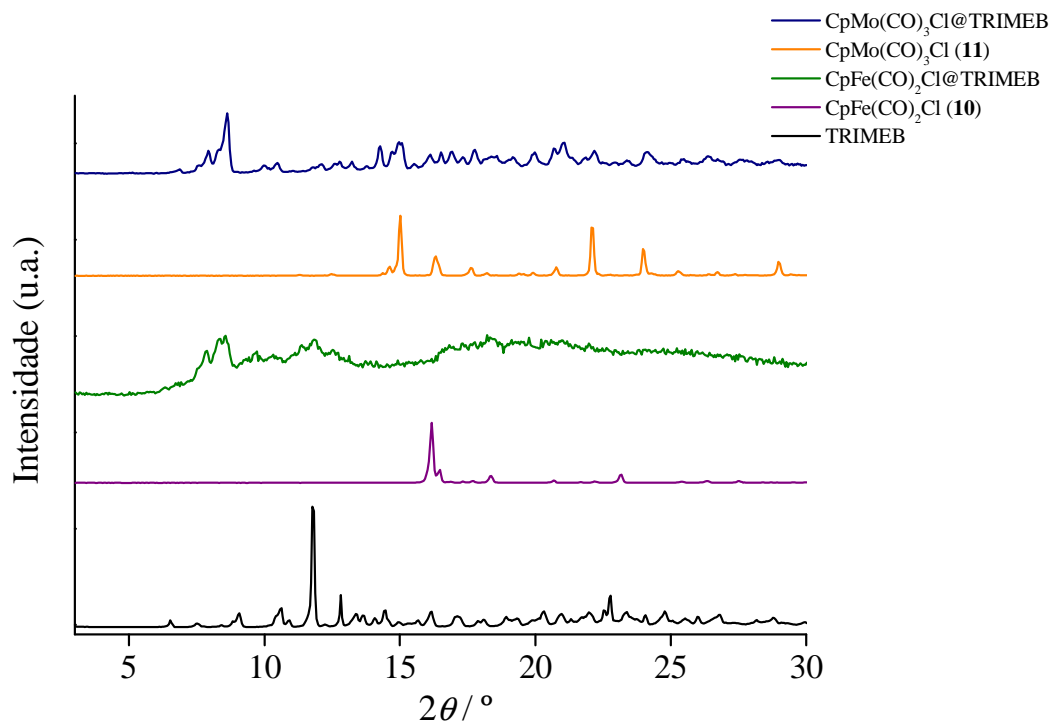


Figura 5.4. Difractogramas de raios-X de pós da TRIMEB, dos complexos **10** e **11**, e dos complexos de inclusão **10**@TRIMEB e **11**@TRIMEB.

Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas da β -CD, TRIMEB e respectivos complexos de inclusão ($\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@}\beta\text{-CD}$, $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl@}\beta\text{-CD}$, $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@TRIMEB}$ e $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl@TRIMEB}$) são apresentadas na Figura 5.5 (A) e (B), respectivamente.

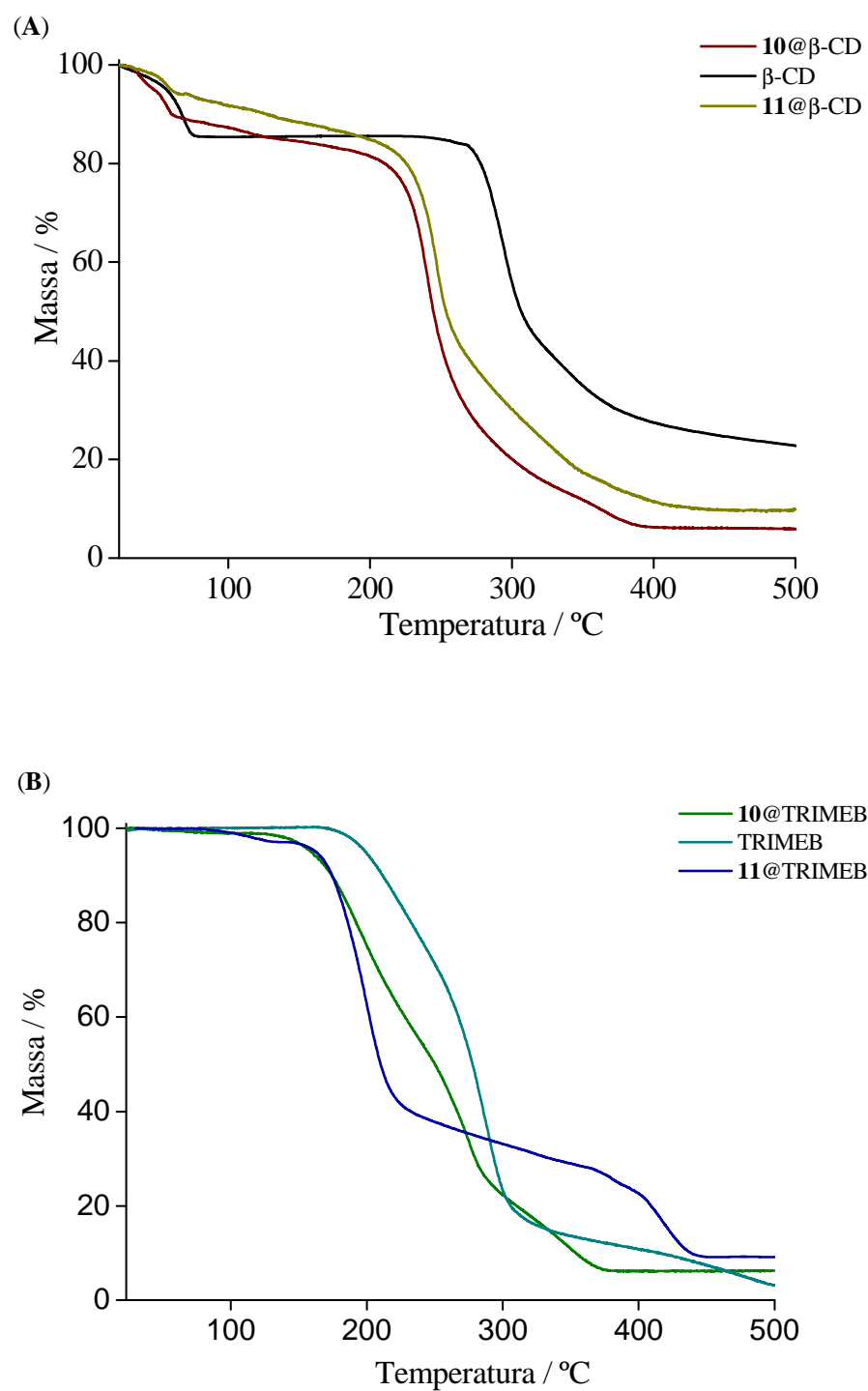


Figura 5.5. Termogramas de (A) **10@β-CD**, **β-CD** e **11@β-CD**; (B) **10@TRIMEB**, **TRIMEB** e **11@TRIMEB**.

Os complexos **10**@ β -CD e **11**@ β -CD perdem, respectivamente, cerca de 10.7 e 6.2% da sua massa, no intervalo de temperatura 25 – 65 °C, atribuída à remoção das moléculas de água localizadas na cavidade e nos interstícios dos macrociclos. Estes resultados são concordantes com os valores obtidos por análise elementar, indicando que o número aproximado de moléculas de água por cada β -CD em **10**@ β -CD e **11**@ β -CD são de 8 e 6, respectivamente. Para efeitos comparativos, a análise termogravimétrica da β -CD hidratada mostra um perfil similar, desde a temperatura ambiente até cerca de 80 °C, com uma perda de massa de 14.0%, equivalente a 10 moléculas de água por cada β -CD. A diminuição do número de moléculas de água por cada β -CD é consistente com a ocupação parcial da cavidade da ciclodextrina pelo hóspede hidrofóbico. Após o passo de desidratação ocorre em ambos os complexos de inclusão uma perda gradual de massa, no intervalo de temperaturas 65 – 200 °C (7.8% para **10**@ β -CD e 9.8% para **11**@ β -CD), atribuída à perda dos ligandos CO e/ou Cl do hóspede. A β -CD hidratada exibe uma perda de massa insignificante, no intervalo de temperatura 80–200 °C. Os perfis termogravimétricos correspondentes aos complexos **10** e **11** mostraram uma perda de massa de 16.3%, entre 90 e 120 °C, para **10** e, 23.6%, entre 100 e 160 °C, para **11** (Figura 5.6).

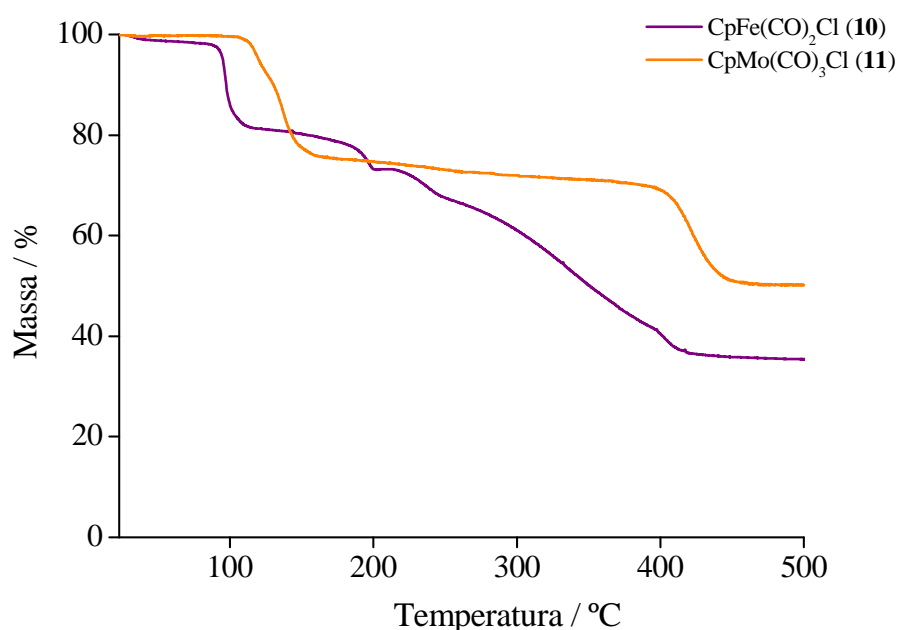


Figura 5.6. Termogramas dos complexos $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**10**) e $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**11**).

Ainda referente à Figura 5.5 (A), as moléculas hóspedes dos compostos de inclusão começaram a decompor-se por volta dos 205°C e, por sua vez, a β -CD hidratada inicia a sua decomposição aos 270 °C. Esta diferença sugere fortemente a existência de uma interação significativa entre o hóspede e o hospedeiro no complexo de inclusão.[34]

Um resultado similar foi obtido com os compostos de inclusão com a TRIMEB, **10@TRIMEB** e **11@TRIMEB** (Figura 5.6 (B)). A TRIMEB começa o seu processo de decomposição por volta dos 175 °C, enquanto que os aductos **10@TRIMEB** e **11@TRIMEB** iniciam a decomposição aos 135 e 150 °C, respectivamente. A perda de 2.8% de massa exibida por **17@TRIMEB**, entre os 75 e os 130 °C, deve-se presumivelmente à perda parcial dos ligandos CO e/ou Cl dos hóspedes. Contudo, este passo não é observado no perfil termogravimétrico do complexo **10@TRIMEB**. A massa residual a 500 °C para **10@TRIMEB** e **11@TRIMEB** foram de 6.1 e 9.5%, respectivamente.

Espectroscopia de ^{13}C NMR CP MAS

Os espectros de ^{13}C NMR CP MAS da β -CD hidratada, dos complexos de inclusão e dos compostos **11** e **10** encontram-se, respectivamente, nas Figura 5.7 e 5.8. As múltiplas ressonâncias observadas para cada átomo de carbono no espectro da β -CD hidratada resultam dos diferentes ângulos de torção da ligação $\alpha(1\rightarrow4)$ [35,36] e dos ângulos de torção que orientam os grupos hidroxilos (ver imagem em destaque nas Figuras).[37]

A comparação do espectro da ciclodextrina nativa com o espectro do complexo de inclusão **11@ β -CD** permitiu atribuir os sinais a 104, 81, 73 e 61 ppm aos carbonos C1, C4, C2,3,5 e C6 do hospedeiro. O alargamento das ressonâncias (apresentam pouca ou nenhuma estrutura quando comparados com o espectro da β -CD) deve-se a um efeito de simetria induzido pelo anel do hóspede na CD, que adopta uma conformação menos distorcida, com cada unidade de glucose num ambiente mais similar.[28,30-35] Adicionalmente, observam-se dois picos resolvidos a 94.8 e 96.1 ppm, atribuídos aos átomos de carbono do anel Cp, após comparação com o sinal exibido pelo complexo **11**. O desvio deste sinal para campos altos e o seu desdobramento em dois sinais pode significar dois modos distintos de inclusão do hóspede na ciclodextrina.

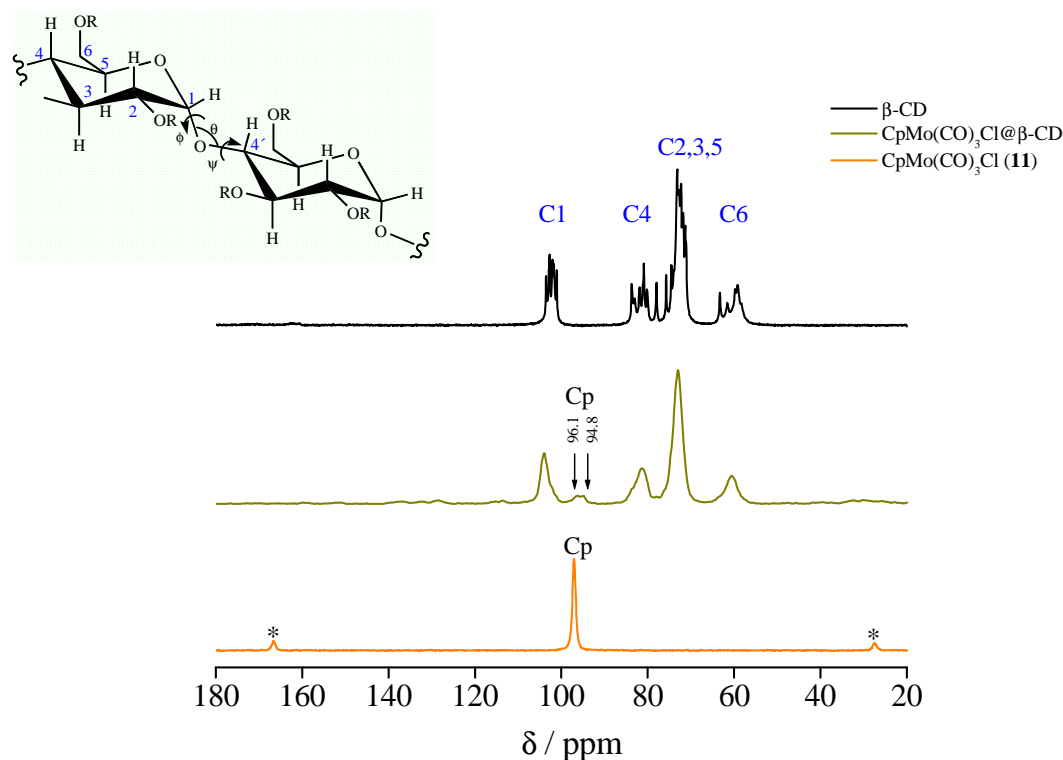


Figura 5.7. Espectros de ^{13}C NMR CP MAS da β -CD, do complexo de inclusão **11**@ β -CD e do complexo **11**. A imagem corresponde às características conformacionais associadas à ligação $\alpha(1\rightarrow4)$. A orientação das unidades de glicose adjacentes é determinada pelos dois ângulos de torção, ϕ ($\text{H1}-\text{C1}-\text{O1}-\text{C4}'$) e ψ ($\text{H4}'-\text{C4}-\text{O1}-\text{C1}$). [adaptado da ref. 35] * bandas de rotação laterais.

O hóspede pode encontrar-se em diferentes orientações relativamente ao hospedeiro, e/ou incluído com diferentes graus na sua cavidade, tal como se encontra descrito na estrutura cristalina do complexo de inclusão **10**@TRIMEB (*vide* Estrutura Cristalina do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ @TRIMEB).

A análise do espectro de ^{13}C NMR CP MAS do complexo de inclusão análogo, **10**@ β -CD, revela o mesmo efeito tanto nas ressonâncias dos carbonos do hospedeiro como nas correspondentes aos carbonos do anel do hóspede (Figura 5.8).

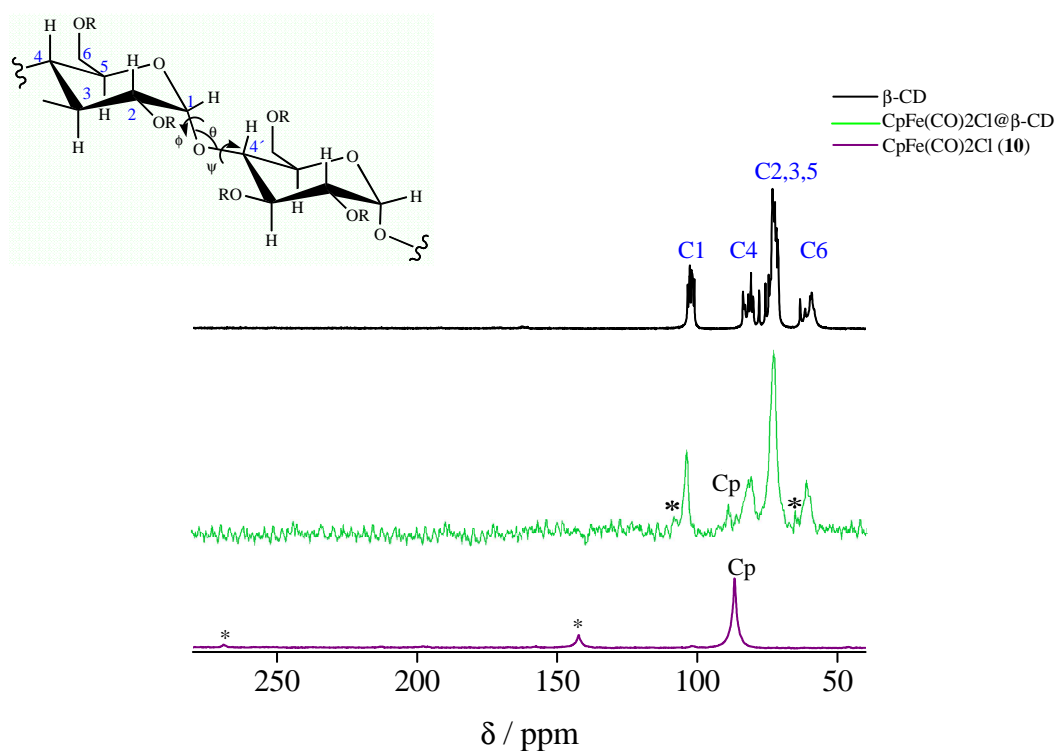


Figura 5.8. Espectros de ^{13}C NMR CP MAS da β -CD, do complexo de inclusão **10**@ β -CD e do complexo **10**. * bandas laterais de rotação.

Tal como o espectro obtido para a β -CD hidratada, o espectro de ^{13}C NMR CP MAS da TRIMEB também apresenta múltiplas ressonâncias para cada tipo de átomo de carbono conforme ilustra a Figura 5.9.[23,41]

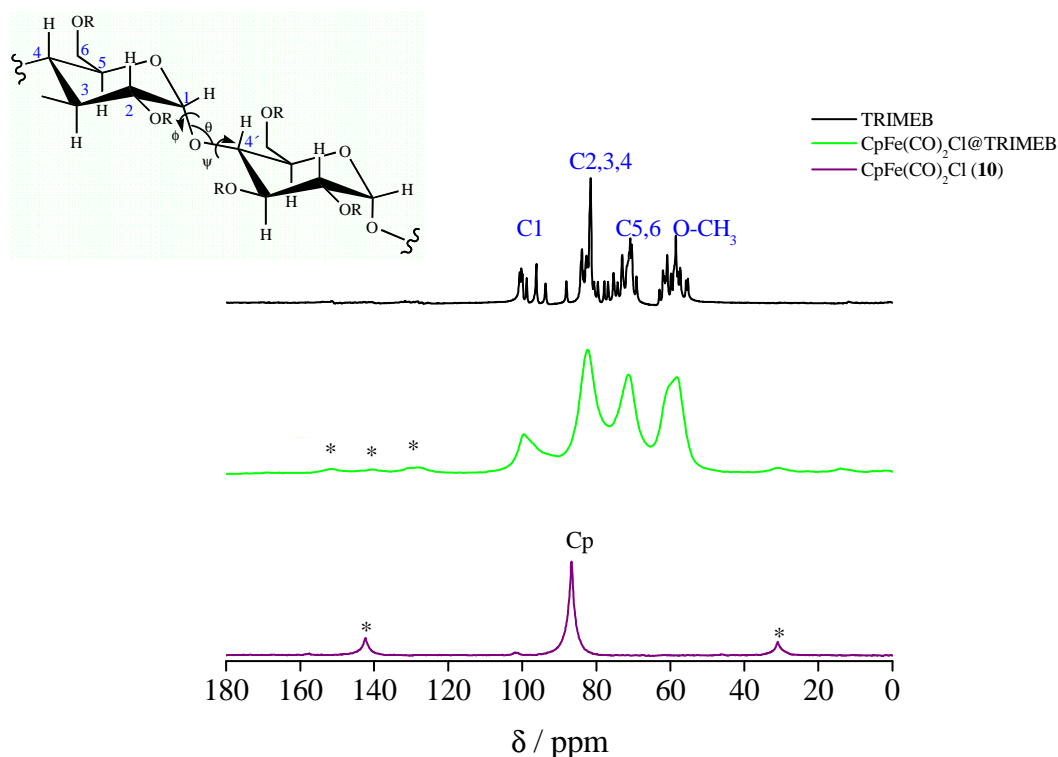


Figura 5.9. Espectros de ^{13}C NMR CP MAS da TRIMEB, do complexo de inclusão **10**@TRIMEB e do complexo **10**. * bandas laterais de rotação.

Na presença do hóspede, complexo de inclusão **10**@TRIMEB, esta multiplicidade previamente observada perde-se, observando-se o alargamento das ressonâncias, que indicam uma mudança na conformação do macrociclo.[23,41,42] O espectro do aducto **11**@TRIMEB é ligeiramente diferente do complexo de inclusão anterior, exibindo vários picos resolvidos para cada tipo de átomo de carbono. Esta resolução poderá estar relacionada com a cristalinidade total do complexo **11**@TRIMEB quando comparado com o complexo **10**@TRIMEB, anteriormente corroborado pelas observações nos difractogramas de raios-X de pós (*vide* Difracção de raios-X de pós). Para o espectro do **11**@TRIMEB (Figura 5.10), pelo menos sete ressonâncias são discerníveis para os átomos de carbono metilados, indicando que estes grupos existem em diversos ambientes bem definidos. Não foi possível proceder à atribuição inequívoca das ressonâncias esperadas para o Cp dos hóspedes nos compostos **10**@TRIMEB e **11**@TRIMEB, dado que se encontram sobrepostas com as ressonâncias dos átomos de carbono C1 do hospedeiro. Adicionalmente, não foi possível reforçar os dados obtidos por FT-IR relativamente aos

grupos carbonilo, uma vez que as suas ressonâncias características se encontram mascaradas pela razão sinal/ruído.

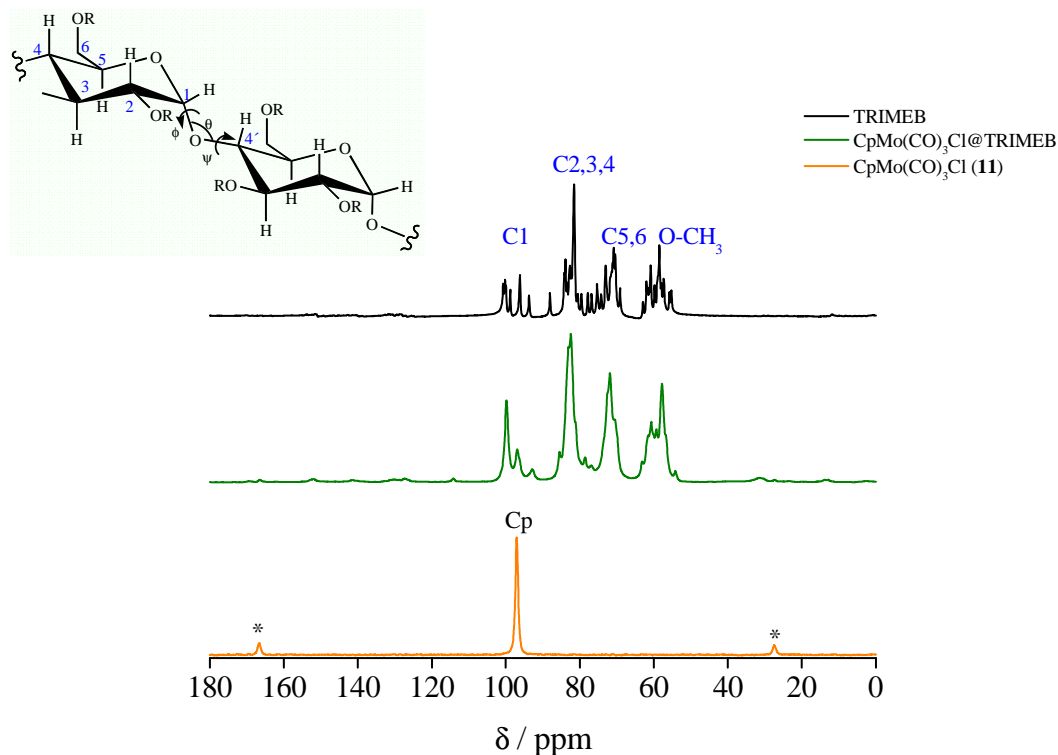


Figura 5.10. Espectros de ^{13}C NMR CP MAS da TRIMEB, do complexo de inclusão **11**@TRIMEB e do complexo **11**. * bandas laterais de rotação.

5.2.3. Estrutura cristalina do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@$ TRIMEB

Primeiramente, importa salientar que, na literatura, a caracterização de complexos de inclusão por difracção de raios-X de cristal único é escassa. As razões para este facto prendem-se, essencialmente, com a dificuldade em preparar cristais únicos com o tamanho apropriado e estabilidade necessária para se manterem sob o feixe de raios-X, durante o período de aquisição de dados. No entanto, e após uma pesquisa bibliográfica exaustiva, durante a realização deste trabalho obteve-se a primeira estrutura cristalina de um complexo de inclusão entre um organometálico e uma ciclodextrina modificada. Um cristal cor de laranja, em forma de agulha, identificado como $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@$ TRIMEB (Figura

5.11) que resultou do arrefecimento de 40 para 15 °C de uma solução sobressaturada do complexo de inclusão numa mistura de água/etanol durante 30 minutos.

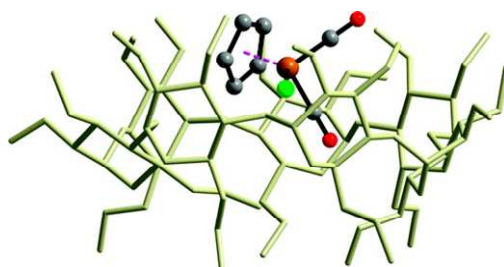


Figura 5.11. Representação esquemática da estrutura do complexo de inclusão $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@TRIMEB}$, em que o complexo carbonílico se encontra na posição **a**.

As características estruturais do complexo foram determinadas por difracção de raio-X de cristal único, como pertencendo ao sistema cristalino ortorrômbico e ao grupo espacial $P2_12_12_1$, cristalizando na estequiometria 1:1 (*vide* Capítulo 7 – Tabela 7.4). A sua estrutura é isomórfica à do complexo de inclusão metilciclohexano@TRIMEB, descrito por Cardinael *et al.*, [44] e o tipo de empacotamento é similar aos descritos entre a TRIMEB e diversas moléculas orgânicas. [45,46] O $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl}$ apresenta alguma desordem cristalina, onde as duas posições **a** e **b** apresentam factores de ocupação na ordem dos 0.689(5) e 0.311(5), respectivamente (Figura 5.12).

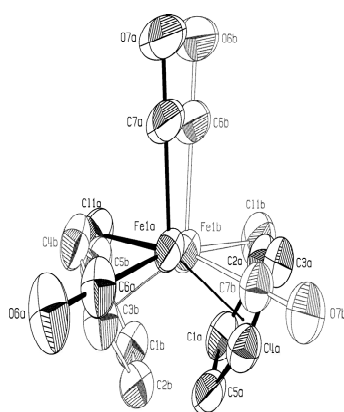


Figura 5.12. Representação esquemática da desordem do complexo de ferro no complexo de inclusão **10@TRIMEB**. A molécula com maior taxa de ocupação, **a**, encontra-se desenhada a preto.

Cada átomo de ferro está coordenado a um ciclopentadieno, segundo uma geometria tetraédrica, a um átomo de cloro e a dois grupos carbonilo. O átomo de ferro do hóspede na

posição **a** encontra-se quase sobreposto com um grupo carbonilo do organometálico que ocupa a posição **b**, estando este par relacionado por um plano pseudo-espelho. O hóspede está aproximadamente centrado acima da ciclodextrina com um grupo carbonilo (C6a-O6a) da posição **a**, direccionado para a cavidade do hospedeiro. A Figura 5.13 ilustra o empacotamento das moléculas de TRIMEB no monocristal, em colunas paralelas ao eixo cristalográfico *a* que faz um ângulo de 33.6° com o plano *bc*.

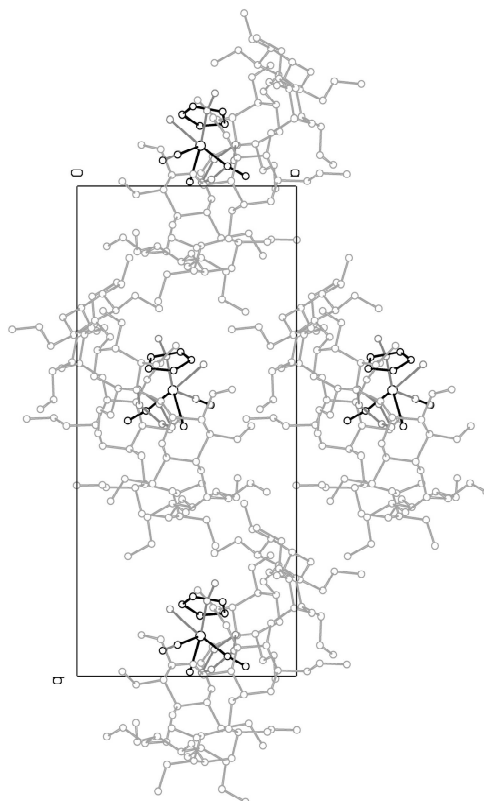


Figura 5.13. Representação esquemática do empacotamento cristalino do complexo de inclusão $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl@TRIMEB}$. A molécula **a** está desenhada a preto, e a **b** em cinzento escuro, e a ciclodextrina a cinzento claro.

5.3. Estudos de descarbonilação oxidativa

A Tabela 5.1 apresenta os valores de equivalentes de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) detectados durante a reacção do $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl}$ (**10**), do $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl}$ (**11**), e dos respectivos complexos de inclusão com um largo excesso de TBHP e H₂O₂, em meio aquoso.

Tabela 5.1. Equivalentes de CO e CO₂ libertados com TBHP e H₂O₂, em meio aquoso, para os complexos **10**, **11** e respectivos aductos.

	tempo / h	TBHP		H ₂ O ₂	
		CO	CO ₂	CO	CO ₂
CpFe(CO) ₂ Cl (10)	1	–	–	0.84	1.36
	3	0.04	0.04	0.66	2.62
	5	0.16	0.09	0.45	2.32
	24	0.81	0.97	0.36	2.14
10 @β-CD	1	–	0.04	0.11	0.21
	3	–	0.09	0.10	0.46
	5	0.05	0.15	0.27	1.49
	24	0.62	0.65	0.58	8.24
10 @TRIMEB	1	–	–	0.41	0.43
	3	0.07	0.02	0.66	1.45
	5	0.13	0.07	0.75	2.73
	24	0.50	0.65	0.84	8.94
CpMo(CO) ₃ Cl (11)	1	0.38	0.02	0.09	–
	3	1.67	0.15	0.47	0.03
	5	2.63	0.25	1.05	0.09
	24	2.86	0.33	2.87	0.37
11 @β-CD	1	0.10	–	–	–
	3	0.20	0.03	–	–
	5	0.31	0.06	–	–
	24	0.35	0.20	0.11	–
11 @TRIMEB	1	0.19	–	0.43	0.01
	3	1.02	0.07	1.60	0.11
	5	1.63	0.15	1.94	0.16
	24	1.95	0.25	1.61	2.05

O complexo CpMo(CO)₃Cl (**11**) reage de forma mais rápida com o oxidante TBHP, do que com o H₂O₂, originando maioritariamente CO. Por sua vez, o composto CpFe(CO)₂Cl (**10**) reage rapidamente com o H₂O₂, libertando os grupos carbonilo sob a forma de CO₂. Nas primeiras 5 horas de reacção, o composto **11** com o TBHP liberta rapidamente CO e CO₂, enquanto que entre as 5 e as 24 horas, a libertação destes gases é

mais lenta. A razão CO:CO₂ de 11:1, às 3 horas, diminui para 9:1, às 24 horas. Este resultado sugere que se formaram algumas espécies que oxidam lentamente o CO a CO₂. A descarbonilação oxidativa de **11** com TBHP em decano (**11**:TBHP = 1:10) segue de modo ligeiramente diferente, libertando quantitativamente CO após 4 horas de reacção à temperatura ambiente.[3] Foram identificados vestígios de CO₂ na proporção 80:1 (CO:CO₂), que se manteve até às 24 horas de reacção. Considerando a escala preparativa, a reacção de **11** com TBHP forma principalmente CpMoO₂Cl, com um rendimento de 55%.[1] Nenhum outro produto é mencionado, mas é bastante provável que ocorra formação do peróxido CpMoO(O₂)Cl, tal como se encontra descrito para a reacção de oxidação do CpMo(CO)₃Me, que forma os produtos CpMoO₂Me e CpMoO(O₂)Me.[2] O mesmo acontece com o análogo Cp*Mo(CO)₃Cl.[47] A formação de dímeros do tipo [Cp'MoO₂]₂(μ-O) foi observado no caso da oxidação do (CpBz)Mo(CO)₃Me,[4] bem como para peroxocomplexos correspondentes. A formação destes dímeros, formalmente com a composição Cp'MoO₂X, em que X é o anião [Cp'MoO₃]⁻, sugere que o grupo [CpMoO₃]⁻ poderá estar também presente.

Na reacção de descarbonilação oxidativa de **11** com H₂O₂, em meio aquoso, observa-se que às 24 horas de reacção a quantidade de CO e CO₂ libertada é essencialmente a mesma que a observada com TBHP, embora a taxa de libertação inicial seja claramente mais lenta. Às 5 horas de reacção, apenas 1.1 equivalentes de CO, inicialmente coordenado, foram libertados (como CO + CO₂) quando comparado com os 2.9 equivalentes libertados com o TBHP para o mesmo composto.

Na reacção de **10** com TBHP ocorre um pequeno período de indução, de cerca de 1 hora, antes de se libertar significativamente CO e CO₂. Durante o curso da reacção, a quantidade de CO e CO₂ libertada é aproximadamente a mesma, e ao final das 24 horas o processo de descarbonilação encontra-se praticamente completo. No caso da reacção com H₂O₂, a quantidade máxima de CO libertada ocorre na primeira hora de reacção (0.84 equivalentes), decaindo em seguida para cerca de 50%, com um valor constante de 0.4 entre as 5 e as 24 horas de reacção. A quantidade de CO₂ libertada atinge o seu máximo às 3 horas de reacção com o valor de 2.6 equivalentes. Este aumento do nível de CO₂ entre a primeira e a terceira hora de reacção não é completamente explicado pela oxidação simultânea do CO, uma vez que o número total de equivalentes de CO e CO₂ produzido, após 3 horas, é 65% superior ao número de grupos carbonilo presentes no complexo

CpFe(CO)₂Cl (**10**). O excesso poderá ser devido à decomposição do grupo ciclopentadienilo sendo possivelmente o processo do tipo Fenton responsável por esta degradação, envolvendo radicais livres de grupos hidroxilo altamente reactivos.[48-50]

Relativamente aos complexos de inclusão, observa-se que a extensão da reacção de descarbonilação com o TBHP, às 24 horas, é claramente inferior à reacção com os complexos **10** e **11**. Os complexos **10**@β-CD e **10**@TRIMEB libertam, praticamente, a mesma quantidade de CO e CO₂, ao longo das 24 horas de reacção. Contrariamente, o **11**@TRIMEB liberta 2.2 equivalentes de CO inicialmente coordenado (como CO + CO₂ com CO:CO₂ = 7.8:1) em 24 horas, quando comparado com apenas 0.5 equivalentes para **11**@β-CD (CO:CO₂ = 1.8:1). A reactividade dos complexos encapsulados nas CDs apresenta um comportamento inesperado quando se usa o H₂O₂ como oxidante. Portanto, o complexo **11**@β-CD resiste praticamente à oxidação com H₂O₂. Por outro lado, a oxidação de **11**@TRIMEB é mais rápida durante as primeiras 5 horas de reacção do que com o complexo **11** e, em seguida, a descarbonilação completa origina maior quantidade de CO₂ do que CO. A quantidade de gás libertada (CO + CO₂ = 3.7 eq) é superior ao limite esperado de 3 equivalentes. Este resultado sugere que há a possibilidade de se formar uma nova espécie catalítica capaz de oxidar quer o anel de ciclopentadienilo quer os carbonos da ciclodextrina (ou ambos). No caso dos complexos de ferro, **10**@β-CD e **10**@TRIMEB, a quantidade de CO₂ libertada durante a oxidação com H₂O₂ (às 24 horas) é de 8 e 9 equivalentes, respectivamente, indicando a ocorrência de uma decomposição exaustiva das moléculas orgânicas do hospedeiro.

5.4. Estudo catalítico

A influência das ciclodextrinas na actividade catalítica do complexo CpMo(CO)₃Cl (**11**) foi analisada por comparação entre o desempenho dos pré-catalisadores **11**, **11**@β-CD e **11**@TRIMEB na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno. Para o efeito, realizaram-se dois tipos de estudos catalíticos: **C1** utilizando condições reaccionais similares às utilizadas nos estudos de descarbonilação; e **C2** envolvendo condições típicas da literatura para a epoxidação de olefinas com dioxocomplexos de Mo(VI), tal como mostra a Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Condições reaccionais e sistemas oxidante/solvente utilizadas no estudo catalítico de epoxidação do *cis*-cicloocteno.

Condições reaccionais				
	Temperatura	Razão molar	Oxidante/solvente	
C1	22	100:1	TBHP/água	C1-aqTBHP
			H ₂ O ₂ /água	C1-aqH₂O₂
			TBHP/ <i>n</i> -decano	C2-TBHP
C2	55	160:1	TBHP/água	C2-aqTBHP
			H ₂ O ₂ /água	C2-aqH₂O₂

De um modo geral, as reacções foram 100% selectivas para a formação do epóxido, sem formação de produtos secundários (como, por exemplo, o 1,2-diol). A utilização dos oxidantes em meio aquoso originou uma mistura reaccional com duas fases líquidas imiscíveis, uma fase orgânica contendo o *cis*-cicloocteno e o óxido de *cis*-cicloocteno, e uma fase aquosa constituída pelo oxidante, a ciclodextrina e as espécies de molibdénio. À excepção do composto de inclusão **11**@ β -CD, nenhum sólido visivelmente precipitou após a adição do cicloocteno. As experiências de controlo, sem o precursor e apenas na presença da β -CD hidratada ou da TRIMEB, mostraram que as contribuições catalíticas eram insignificantes.

Nas condições reaccionais, designadas por **C1-aqH₂O₂**, ou seja, nas condições similares ao estudo de descarbonilação oxidativa, as conversões do *cis*-cicloocteno às 24 horas de reacção foram inferiores a 2% para os precursores catalíticos de molibdénio (**11**, **11**@ β -CD e **11**@TRIMEB). Contudo, esta lenta actividade não pode ser atribuída ao passo de descarbonilação que foi observado para estes compostos. A utilização de TBHP (condições **C1-aqTBHP**) originou conversões do *cis*-cicloocteno na ordem dos 41% ao final de 24 horas, com o precursor catalítico **11**. Uma conversão de 32% foi obtida com o composto de inclusão **11**@ β -CD. Este resultado é significativo, dado que o estudo oxidativo de descarbonilação nestas condições indicava que a extensão de descarbonilação era bastante reduzida quando comparado com o resultado obtido para o complexo CpMo(CO)₃Cl (**11**). Surpreendentemente, no caso do composto de inclusão **11**@TRIMEB nenhuma actividade catalítica foi observada, contrastando com o resultado do estudo de descarbonilação oxidativa que mostrava uma libertação mais rápida de CO e CO₂, quando

comparado com o **11**@ β -CD. Deste modo, é possível sugerir que não existe uma correlação directa entre a actividade catalítica destes três precursores com a formação de CO e CO₂ e, possivelmente, estes comportamentos diversos encontram-se relacionadas com diferenças da cinética de formação das espécies de oxomolibdénio, bem como com a própria natureza e estabilidades destas espécies.

Os resultados descritos acima encontram-se concordantes com resultados precedentes, que mostraram que os compostos Cp*MoO₂Cl e [Cp*MoO₂]₂(μ -O) não são capazes de activar o H₂O₂ aquoso para a epoxidação do *cis*-cicloocteno.[4] O aumento da temperatura de reacção para 55 °C, e da razão molar oxidante:precursor para 160:1 (condições **C2-aqH₂O₂**, Tabela 5.2, Figura 5.14) suportou a baixa actividade catalítica do complexo **11**.

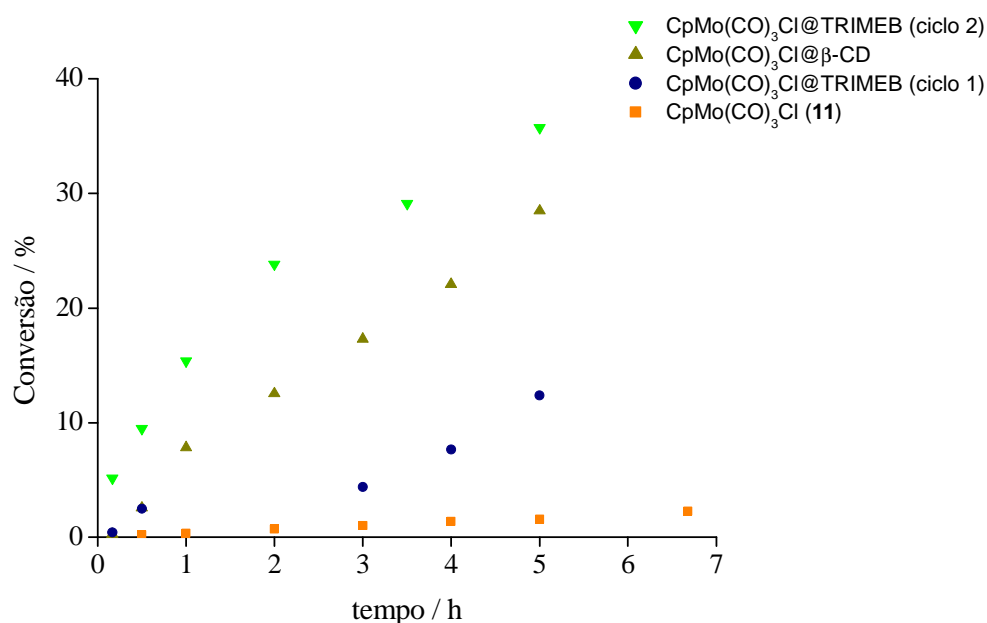


Figura 5.14. Perfis cinéticos da epoxidação do *cis*-cicloocteno usando meio aquoso e o oxidante H₂O₂, a 55 °C (condições **C2-aqH₂O₂**), na presença do CpMo(CO)₃Cl (**11**), **11**@ β -CD (ciclo 1, ciclo 2), e **11**@TRIMEB.

Curiosamente, os resultados ilustrados na Tabela 5.3 e na Figura 5.13 demonstram que, até certo ponto, a introdução de ciclodextrinas no sistema instiga alguma actividade catalítica com o oxidante H₂O₂, nas condições **C2-aqH₂O₂**.

Tabela 5.3. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**11**) e compostos de inclusão @ β -CD e @TRIMEB, a 55 °C.

Condições reaccionais		Actividade inicial ($\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$) ^a	Conversão (%) ^b ciclo 1/ciclo 2
C2-TBHP	$\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (11)	403	95 / 84 ^c
	11 @ β -CD	283	98 / 92 ^d
	11 @TRIMEB	364	95 / 82 ^c
C2-aqTBHP	$\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (11)	108	80
	11 @ β -CD	102	80
	11 @TRIMEB	106	79
C2-aqH₂O₂	$\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (11)	< 1 ^e	5
	11 @ β -CD	6 ^e	45 / 62 ^c
	11 @TRIMEB	2 ^e	16

^a Cálculo aos 10 minutos de reacção. ^b Conversão do *cis*-cicloocteno às 24 horas de reacção para o primeiro e segundo ciclo. ^c O segundo ciclo foi efectuado adicionando, às 24 horas, quantidades equimolares de oxidante e substrato na mistura reaccional. ^d O segundo ciclo foi realizado usando o sólido recuperado do primeiro ciclo. ^e Cálculo às 3 horas de reacção.

Embora ocorram pequenas diferenças na velocidade da reacção em termos absolutos, as diferenças em termos relativos entre os três compostos tornam-se mais pronunciadas (Tabela 5.3). Considerando que as espécies derivadas do complexo $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**11**), que são essencialmente inactivas, a epoxidação do cicloocteno com os precursores **11**@ β -CD e **11**@TRIMEB alcança rendimentos de epóxido, às 24 horas, de 45 e 16%, respectivamente. As misturas reaccionais que contêm as ciclodextrinas adquirem cor amarela (principalmente na fase orgânica), enquanto que o complexo **11** fica azul (na fase aquosa), indicativo de decomposição do mesmo. A mudança de cor para amarelo é esperada quando óxidos de molibdénio(VI), tais como CpMoO_2X , se formam a partir dos precursores de tricarbonilo. Consequentemente, as ciclodextrinas aparentam exercer um efeito benéfico no comportamento do complexo **11**, como precursor catalítico nestas condições experimentais. Pode-se especular que as ciclodextrinas permitem uma transformação mais selectiva do complexo precursor na espécie metálica activa, e/ou melhorar a estabilidade da espécie activa resultante, por promoção do meio hidrofóbico na vizinhança dos complexos.

De forma a aprofundar o conhecimento da estabilidade do sistema catalítico proveniente do complexo de inclusão **11**@ β -CD, um segundo ciclo catalítico foi realizado, introduzindo no reactor mais olefina e H_2O_2 , após 24 horas. Como mostra a Figura 5.13, a velocidade de reacção deste segundo ciclo é superior à do primeiro ciclo. Uma justificação para este comportamento passa pelo aumento da razão molar oxidante:olefina no segundo ciclo, como resultado do consumo incompleto do oxidante no primeiro ciclo. O desempenho catalítico no primeiro ciclo pode ser retardado devido ao passo de descarbonilação oxidativo ser lento (estudo de libertação CO/ CO_2 realizado a 22 °C). Também não se pode excluir a possibilidade de que o catalisador inicialmente formado pode-se decompor num catalisador ainda mais activo, à medida que prossegue a reacção catalítica.[7] O sistema catalítico seria muito atractivo se o processo de workup envolvesse uma separação directa do epóxido por decantação da fase orgânica, após o consumo total da olefina. Infelizmente, não é o caso porque o catalisador não se mantém inteiramente encapsulado e, consequentemente, distribui-se em todas as fases como se observou na seguinte experiência. Após 24 horas de reacção, a mistura reaccional foi arrefecida até à temperatura ambiente, centrifugada e removeu-se a fase orgânica. No reactor ficou a fase aquosa e o sólido, tendo sido adicionada uma nova dose de H_2O_2 e *cis*-cicloocteno, em quantidades iguais à do primeiro ciclo. A conversão após 24 horas foi de apenas 4%, quando comparado com os 45% do primeiro ciclo, indicando que a fase orgânica contém espécies activas dissolvidas, cujo papel na reacção de epoxidação é bastante importante. Portanto, seria necessário um workup adicional para separar o catalisador do produto. Estes resultados podem também explicar, em parte, o porquê de não haver um claro paralelismo entre os comportamentos catalíticos e os correspondentes perfis de libertação de CO/ CO_2 .

Quando a reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno foi realizada nas condições designadas por **C2-aqTBHP** (*vide* Tabela 5.2), os resultados catalíticos para os compostos **11**, **11**@ β -CD e **11**@TRIMEB melhoraram substancialmente, quando comparados com os resultados obtidos nas condições **C1-aqTBHP** e **C2-aqH₂O₂**. Os três compostos apresentam actividades catalíticas iniciais entre os 102 e os 108 mol mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹ e os valores de conversão são muito similares, na ordem dos 80% (às 24 horas). Este razoável valor de conversão indica que o catalisador é tolerável à presença de água até determinada extensão, sob as condições usadas, e confirma resultados prévios e exploratórios com

$\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ e $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2]_2(\mu\text{-O})$, como catalisadores em meio aquoso, com o oxidante TBHP.[4]

Os melhores resultados catalíticos foram obtidos quando se usa o oxidante TBHP numa solução de decano, em vez de uma solução aquosa. Nestas condições, designadas por **C2-TBHP** (*vide* Tabela 5.2), a mistura de reacção consiste numa única fase líquida, evitando-se assim as limitações de transferência de massa. O óxido de cicloocteno é obtido como produto único com valores de conversão acima dos 90% às 24 horas de reacção (*vide* Tabela 5.3). Os perfis cinéticos da reacção catalítica com os precursores catalíticos **11**, **11**@ β -CD e **11**@TRIMEB mostram que não existem períodos de indução, ocorrendo um rápido aumento no rendimento do epóxido nos primeiros 30 minutos de reacção, seguido de um abrandamento (Figura 5.15).

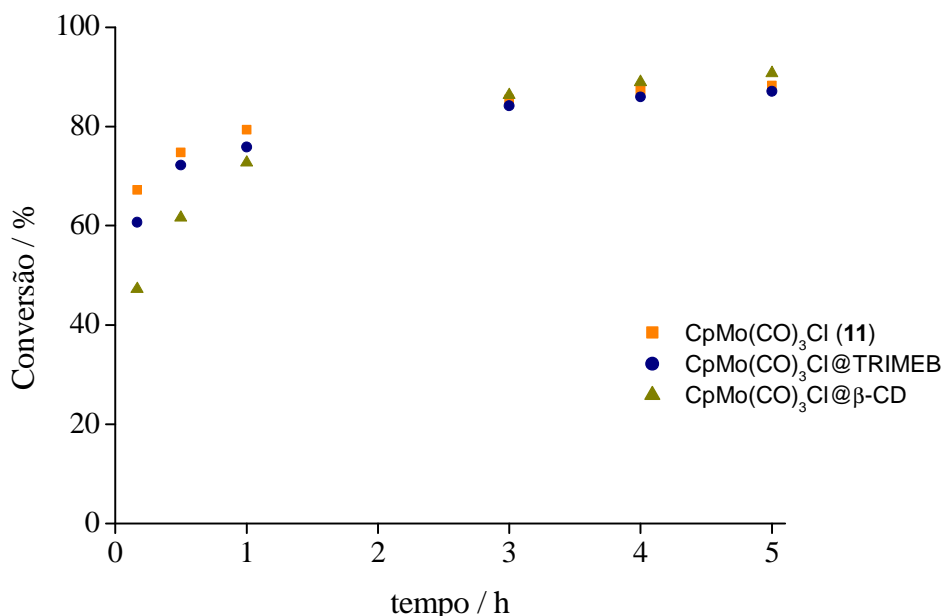


Figura 5.15. Perfis cinéticos da epoxidação do *cis*-cicloocteno usando TBHP em *n*-decano, a 55 °C (condições **C2-TBHP**), na presença do $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl}$ (**11**), **11**@ β -CD, e **11**@TRIMEB.

Um comportamento similar tem sido mencionado para diversos complexos de molibdénio(VI) mononucleares, com geometria tetraédrica distorcida[1,3,10,25] ou octaédrica,[51,52,53] coordenados ao fragmento $[\text{MoO}_2\text{Cl}]^+$, e usados como catalisadores na mesmas condições reaccionais. Diferenças na actividade catalítica dos três compostos apenas são evidentes na primeira hora de reacção. A actividade inicial diminui na ordem **11** ($403 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) > **11**@TRIMEB (364) > **11**@ β -CD (283). Nas condições usadas os

compostos **11** e **11**@TRIMEB são completamente solúveis no meio reaccional, tendo em conta que um sistema bifásico sólido – líquido é obtido com o **11**@ β -CD, o que pode explicar em parte a sua baixa actividade inicial. Uma explicação para a menor actividade inicial observada nos complexos de inclusão, quando comparados com o complexo **11**, pode basear-se no efeito negativo na velocidade de descarbonilação oxidativa de **11** causado pela segunda esfera (a CD), e/ou estar relacionado com a actividade das espécies oxidantes de molibdénio(VI) resultantes.

A mudança de cor de vermelho para amarelo das misturas reaccionais, após a adição do oxidante TBHP a estes sistemas, é consistente com a descarbonilação oxidativa do complexo tricarbonilo, para dar origem ao complexo CpMoO_2Cl .^[1] Foram realizados dois ciclos catalíticos de 24 horas, à temperatura de 55 °C, para estudar a estabilidade dos catalisadores. Para os sistemas homogéneos que envolvem os compostos **11** e **11**@TRIMEB, os reactores foram recarregados, às 24 horas, com quantidades equimolares de cicloocteno e TBHP. Para o sistema heterogéneo com **11**@ β -CD, a fase sólida foi separada facilmente por filtração, ou por centrifugação, e usada subsequentemente no segundo ciclo, depois de ter sido lavada com *n*-hexano e seca à temperatura ambiente. Apesar dos perfis cinéticos serem sempre similares para os dois ciclos catalíticos consecutivos, as reacções do segundo ciclo foram mais lentas. As conversões, às 24 horas, diminuíram de 95% para 83% nos compostos **11** e **11**@TRIMEB, e de 98 para 92% no composto **11**@ β -CD (Tabela 5.2). Não obstante, os rendimentos obtidos no segundo ciclo foram bastante elevados, cerca de 80%. O espectro de infravermelho do sólido recuperado do sistema reaccional com **11**@ β -CD ainda apresentava bandas de fraca intensidade na região das vibrações correspondentes aos grupos carbonilos ($1900\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$). A análise de ICP-AOS revelou que a quantidade de molibdénio do sólido recuperado do sistema **11**@ β -CD diminuiu cerca de 54%, o que praticamente coincide com os 52% de decréscimo na actividade inicial do ciclo 1 para o ciclo 2. Este dado sugere que todas as espécies de molibdénio retidas na ciclodextrina são activas no segundo ciclo. Foi realizado um teste de lixiviação com o intuito de investigar a natureza homo/heterogénea da reacção catalítica. Após 10 minutos de reacção, a mistura reaccional foi filtrada a quente, e a solução foi deixada a reagir por mais 5 horas. Durante este período de tempo, o rendimento do epóxido aumentou 27% comparado com 44% obtido sem filtração. Ou seja, a descarbonilação

oxidativa leva à formação de espécies metálicas activas, que se encontram quer encapsuladas na ciclodextrina quer dissolvidas no meio reaccional.

As baixas actividades observadas nos segundos ciclos com os sistemas homogéneos **11** e **11**@TRIMEB podem ser devidas à formação gradual de espécies inactivas, tais como η^2 -peroxo complexos $\text{CpMoO}(\text{O}_2)\text{Cl}$, na presença de excesso de TBHP.[5] Contudo, no caso de **11**, o duplicar a quantidade inicial de TBHP resulta num aumento da actividade inicial de 403 para 462 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$. Uma segunda possibilidade diz respeito ao efeito bem conhecido do *tert*-butanol, proveniente da decomposição do TBHP.[4] Sob este ponto de vista, a utilização de catalisador sólido, como é o caso do aducto de β -CD pode trazer potenciais vantagens uma vez que ajuda a evitar a acumulação de grandes quantidades de *tert*-butanol na mesma fase do catalisador, após vários ciclos catalíticos.

5.5. Conclusão

No presente capítulo descreveu-se a preparação de complexos de inclusão entre as ciclodextrinas β -CD e TRIMEB e os complexos organometálicos $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ e $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$. A caracterização por métodos espectroscópicos de estado sólido comprovou a existência de verdadeiros compostos de inclusão com estequiometria 1:1 (CD/complexo). Foi realizado um estudo sobre a capacidade das ciclodextrinas modelarem a reacção catalítica de epoxidação do *cis*-cicloocteno, por óxidos organometálicos gerados *in situ*, através da reacção do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**11**) com os oxidantes TBHP e H_2O_2 . Os resultados mostraram que a dissociação dos complexos de inclusão ocorre a diversos graus, dependendo do tipo de hospedeiro e das condições reaccionais utilizadas. A oxidação *in situ* de **11**, numa solução aquosa de TBHP, originou um catalisador activo considerando que, por sua vez, a oxidação com H_2O_2 em solução aquosa não origina espécies oxidantes activas. Este comportamento encontra-se consistente com a literatura, onde o oxidante H_2O_2 é incapaz de ser activado na epoxidação de olefinas por complexos octaédricos ou pseudo-octaédricos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ou $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{X}$. O resultado mais importante a reter do presente estudo é a introdução das ciclodextrinas (β -CD e TRIMEB) no sistema com o oxidante H_2O_2 que induz a actividade catalítica significativamente, tendo como único produto final o óxido do cicloocteno. Apesar de ser necessário proceder a uma caracterização adicional como, por exemplo, a realização de estudos espectroscópicos *in*

situ para uma total compreensão destes resultados, parece que o efeito protector das ciclodextrinas desempenha um papel importante no desenrolar das reacções catalíticas. Estes sistemas catalíticos ainda requerem um estudo de optimização e, assim, uma das abordagens mais óbvias será o estudo de precursores com diferentes substituintes $\text{CpMo(CO)}_3\text{X}$, uma vez que o desempenho catalítico dos complexos tais como CpMoO_2X mostrou ser dependente do ligando ciclopentadienilo.

5.6. Referências

1. M. Abrantes, A. M. Santos, J. Mink, F. E. Kühn, C. C. Romão, *Organometallics*, **22** (2003) 2112.
2. J. Zhao, A. M. Santos, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **222** (2004) 265.
3. A. A. Valente, J. D. Seixas, I. S. Gonçalves, M. Abrantes, M. Pillinger, C. C. Romão, *Catalysis Letters*, **101** (2005) 127.
4. A. M. Martins, C. C. Romão, M. Abrantes, M. C. Azevedo, J. Cui, A. R. Dias, M. T. Duarte, M. A. Lemos, T. Lourenço, R. Poli, *Organometallics*, **24** (2005) 2582.
5. F. E. Kühn, A. M. Santos, M. Abrantes, *Chemical Reviews*, **106** (2006) 2455.
6. C. Freund, M. Abrantes, F. E. Kühn, *Journal of Organometallic Chemistry*, **691** (2006) 3718.
7. M. Pratt, J. B. Harper, S. B. Colbran, *Dalton Transactions*, (2007) 2746.
8. C. Freund, W. Herrmann, F. E. Kühn, *Topics in Organometallic Chemistry*, **22** (2007) 39.
9. A. Sakthivel, J. Zhao, F. E. Kühn, *Catalysis Letters*, **102** (2005) 115.
10. M. Abrantes, S. Gago, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, T. M. Santos, J. Rocha, C. C. Romão, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2004) 4914.
11. A. Sakthivel, J. Zhao, M. Hanzlik, A. S. T. Chiang, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Advanced Synthesis and Catalysis*, **347** (2005) 473.
12. A. Sakthivel, J. Zhao, F. E. Kühn, *Microporous and Mesoporous Materials*, **86** (2005) 341.
13. A. Sakthivel, J. Zhao, M. Hanzlik, F. E. Kühn, *Dalton Transactions*, (2004) 3338.
14. A. Sakthivel, J. Zhao, G. Raudaschl-Sieber, F. E. Kühn, *Journal of Organometallic Chemistry*, **690** (2005) 5105.
15. F. E. Kühn, J. Zhao, M. Abrantes, W. Sun, C. A. M. Afonso, L. C. Branco, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, C. C. Romão, *Tetrahedron Letters*, **46** (2005) 47.

16. M. Abrantes, P. Neves, M. M. Antunes, S. Gago, F. A. A. Paz, A. E. Rodrigues, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, C. M. Silva, A. A. Valente, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 320 (2010) 19.
17. J. E. Jee, A. Comas-Vives, C. Dinoi, G. Ujaque, R. van Eldik, A. Lledós, R. Poli, *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 4103.
18. R. Poli, *Chemistry - A European Journal*, 10 (2004) 332.
19. E. Collange, J. Garcia, R. Poli, *New Journal of Chemistry*, 26 (2002) 1249.
20. L. N. Lewis, C. A. Sumpter, M. J. Davis, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 5 (1995) 377.
21. L. I. Rossi, R. H. de Rossi, *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2 (2002) 509.
22. L. I. Rossi, R. H. de Rossi, *Applied Catalysis A*, 267 (2004) 267.
23. L. Caron, H. Bricout, S. Tilloy, A. Ponchel, D. Landy, S. Fourmentin, E. Monflier, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 346 (2004) 1449.
24. Ž. Petrovski, S. S. Braga, A. M. Santos, S. S. Rodrigues, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, F. E. Kühn, C. C. Romão, *Inorganica Chimica Acta*, 358 (2005) 981.
25. S. S. Braga, S. Gago, J. D. Seixas, A. A. Valente, M. Pillinger, T. M. Santos, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, *Inorganica Chimica Acta*, 359 (2006) 4757.
26. M. Fukushima, K. Tatsumi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245 (2006) 178.
27. M. R. Caira, *Revue Roumaine de Chimie*, 46 (2001) 371.
28. J. A. Fernandes, S. Lima, S.S. Braga, P. Ribeiro-Claro, J.E. Rodriguez-Borges, C. Teixeira, M. Pillinger, J.J.C. Teixeira-Dias, I.S. Gonçalves, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (2005) 4801.
29. B. Klingert, G. Rihs, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1991) 2749.
30. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, J. Rocha, C. C. Romão, J. J. C. Teixeira-Dias, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2000) 2964.
31. S. Lima, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. J. C. Teixeira-Dias, J. Rocha, C. C. Romão, *Organometallics*, 20 (2001) 2191.
32. W. Saenger, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 19 (1980) 344.
33. D. Mentzafos, I.M. Mavridis, H. Schenk, *Carbohydrate Research*, 253 (1994) 39.
34. A. Harada, K. Saeki, S. Takahashi, *Organometallics*, 8 (1989) 730.
35. M. J. Gidley, S. M. Bociek, *Journal of the American Chemical Society*, 110 (1988) 3820.
36. S. J. Heyes, N. J. Clayden, C. M. Dobson, *Carbohydrate Research*, 233 (1992) 1.
37. R. P. Veregin, C. A. Fyfe, R. H. Marchessault, M. G. Tayler, *Carbohydrate Research*, 160 (1987) 41.

38. J. A. Fernandes, S. Lima, S. S. Braga, M. Pillinger, J. E. Rodriguez-Borges, P. Ribeiro-Claro, J. J. C. Teixeira-Dias, I. S. Gonçalves, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2005) 4729.
39. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, J. J. C. Teixeira-Dias, *Journal of Organometallic Chemistry*, 632 (2001) 11.
40. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, A. D. Lopes, M. Pillinger, J. J. C. Teixeira-Dias, J. Rocha, C. C. Romão, *Supramolecular Chemistry*, 14 (2002) 359.
41. L. Cunha-Silva, J. J. C. Teixeira-Dias, *New Journal of Chemistry*, 29 (2005) 1335.
42. Ž. Petrovski, S. S. Braga, S. S. Rodrigues, C. C. L. Pereira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, C. Freire, C. C. Romão, *New Journal of Chemistry*, 29 (2005) 347.
43. G. R. Brown, M. R. Caira, L. R. Nassimbeni, B. vanOudtshoorn, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 26 (1996) 281.
44. P. Cardinael, V. Peulon, G. Perez, G. Coquerel, L. Toupet, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 39 (2001) 169.
45. A. Rontoyianni, I. M. Mavridis, R. Israel, G. Beurskens, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 32 (1998) 415.
46. J.-L. Mieusset, D. Krois, M. Pacar, L. Brecker, G. Giester, U. H. Brinker, *Organic Letters*, 6 (2004) 1967.
47. M. K. Trost, R. G. Bergman, *Organometallics*, 10 (1991) 1172.
48. S. Goldstein, D. Meyerstein, *Accounts of Chemical Research*, 32 (1999) 547.
49. M. L. Rodriguez, V. I. Timokhin, S. Contreras, E. Chamarro, S. Esplugas, *Advances in Environmental Research*, 7 (2003) 583.
50. A. E. Anastasi, A. Lienke, P. Comba, H. Rohwer, J. E. McGrady, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2007) 65.
51. F. E. Kühn, E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *Journal of Organometallic Chemistry*, 583 (1999) 3.
52. A. A. Valente, J. Moreira, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. D. Nunes, C. C. Romão, F. E. Kühn, I. S. Gonçalves, *New Journal of Chemistry*, 28 (2004) 308.
53. A. Al-Ajlouni, A. A. Valente, C. D. Nunes, M. Pillinger, A. M. Santos, J. Zhao, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2005) 1716.

CAPÍTULO 6

Considerações Finais

A procura de sistemas baseados em oxocomplexos metálicos com estado de oxidação elevado para a reacção de oxidação de olefinas, em fase líquida, tanto em condições catalíticas de natureza homogénea como heterogénea, tem sido bastante explorada desde a década de 60, e a sua continuação deve-se essencialmente à necessidade de ir ao encontro de sistemas catalíticos tão ou mais eficientes e mais atractivos do ponto de vista ambiental do que os estudados até à data. Neste sentido a presente dissertação teve como finalidade sintetizar, caracterizar e investigar as propriedades catalíticas deste tipo de sistemas, centrando-se essencialmente na preparação e caracterização das espécies metálicas. Assim, as estratégias levadas a cabo englobaram o desenvolvimento de: (a) complexos com geometria octaédrica no centro metálico de molibdénio, (b) centros metálicos de molibdénio e crómio suportados na organosílica mesoporosa ordenada PMO-ph, cujos anéis de benzeno se encontram em ponte com os átomos de silício e distribuídos uniformemente nas paredes dos seus canais e, (c) complexos carbonílicos encapsulados em ciclodextrinas.

A exploração dentro do grupo de novos complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ levou à preparação dos complexos isoestruturais $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**), em que a escolha do ligando orgânico recaiu no bidentado de azoto 2-[3(5)-pirazolil]piridina (pypzH). Ambos os compostos mostraram ser catalisadores moderados na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno, a 55 °C, na presença de TBHP. Ao final do primeiro ciclo catalítico de 24 h, formaram-se sólidos insolúveis. Estes foram recuperados e analisados, o que revelou a perda dos ligandos cloro e trifenilssilano e a formação de possíveis clusteres de óxidos de molibdénio ou polímeros que, por sua vez, se revelaram eficientes catalisadores heterogéneos. No entanto, a novidade neste trabalho concentrou-se

na recristalização do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) que, sob diferentes condições originou cristais com estruturas cristalinas diferentes: (a) um co-cristal $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$ (**2**), (b) três estruturas do tipo dioxo- μ -oxo $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]$ (**3b**) e $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**3c**), (c) e um oxodiperoxo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})]$ (**4**). Em qualquer caso a obtenção de cristais adequados para análise por difracção de raios-X revelou ser um processo cinético lento e as modificações estruturais descritas levam a crer que envolve a clivagem da ligação Mo-Cl. Tentativas de optimização das condições reaccionais com vista à reprodução destes novos complexos revelaram-se infrutíferas, levando sempre à obtenção do produto inicial, o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**). Contudo, foi possível caracterizá-los estruturalmente por espectroscopias vibracionais corroborando as atribuições das bandas por cálculos *ab initio*. Todavia, a obtenção de rendimentos muito baixos nas recristalizações impossibilitou um estudo catalítico comparativo com o complexo **1**.

Em seguida, foram preparados sistemas pré-catalíticos de natureza heterogénea, partindo do material híbrido orgânico-inorgânico com anéis de benzeno incorporados periodicamente nas paredes dos canais (PMO-ph) com subsequente tratamento por deposição líquida com soluções de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e $\text{Cr}(\text{CO})_6$ em solventes clorados. Dependendo das condições reaccionais obtiveram-se materiais modificados com diferentes percentagens de metal. Por outro lado, a comparação dos materiais modificados sob as mesmas condições experimentais revelaram que os materiais PMO-ph modificados com o fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_3$ apresentavam quantidades superiores de metal face aos de crómio. De um modo geral, o estudo estrutural efectuado aos materiais obtidos em cada caso ($\text{PMO-phMo}(\text{CO})_3$ e $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$) mostrou a preservação da estrutura mesoporosa e periódica do híbrido. Contudo, uma caracterização mais exacta das espécies suportadas no PMO-ph antes e depois dos ensaios catalíticos foi impossibilitada, pois as quantidades de metal revelaram-se inferiores aos limites mínimos de detecção dos métodos de caracterização disponíveis no decorrer do trabalho. No caso do metal crómio foram ainda efectuadas tentativas para a preparação de um material híbrido idêntico ($\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$) e que apresentasse maior quantidade de fragmento metálico. Estas reacções foram efectuadas num só passo reaccional, utilizando para o efeito como fonte de sílica uma mistura do precursor orgânico e respectivo complexo de crómio. Os resultados obtidos mostraram que a utilização de uma mistura com maior quantidade do precursor

orgânico complexado originava segregação de fases e, misturas com quantidades inferiores deste favoreciam a formação de um material mesoporoso e periódico. No entanto, no passo de remoção do tensioactivo observou-se que ocorria descoordenação da unidade metálica, levando a resultados de percentagens de metal semelhantes aos obtidos pela deposição em fase líquida.

O desempenho catalítico dos materiais tratados com o complexo de molibdénio mostrou resultados muito promissores na selectividade do epóxido na reacção de epoxidação catalítica de olefinas em fase líquida na presença de TBHP e a 55 °C. Não foi observada lixiviação do metal e a natureza da reacção catalítica revelou-se puramente heterogénea. O melhor resultado obtido foi na epoxidação do (*R*)-(+)-limoneno na ausência de co-solvente, que deu 95% de rendimento de óxido de limoneno às 3 horas de reacção. Nos ciclos de reciclagem observou-se uma diminuição da velocidade de reacção mas com um aumento dos valores de conversão ao longo do tempo, e sem modificações na selectividade do produto. Na modificação do PMO-ph com $\text{Cr}(\text{CO})_6$, apenas foi testado um dos materiais modificados por deposição líquida na epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP, que comparativamente ao homoléptico $\text{Cr}(\text{CO})_6$ em fase homogénea, levou a uma reacção mais rápida. A reciclagem e os testes de lixiviação realizados sugerem que as espécies activas de crómio, coordenados ao PMO-ph, são os centros catalíticos activos responsáveis pela reacção catalítica.

A encapsulação do complexo $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ na ciclodextrina- β e na TRIMEB levou à formação de complexos de inclusão cuja caracterização pelos métodos espectroscópicos de estado sólido se comprovou a estequiometria de 1:1 (complexo:CD). A nível catalítico, o resultado mais importante a reter é o seguinte: o sistema complexo metálico/ciclodextrinas (β -CD e TRIMEB) na presença do oxidante H_2O_2 induziu significativamente actividade catalítica na epoxidação do *cis*-cicloocteno, tendo como único produto final o óxido do cicloocteno, considerando que o complexo na presença deste oxidante não origina espécies activas (com o TBHP ocorre formação de espécies activas que contudo se vão degradando ao longo dos ciclos catalíticos). No entanto, uma melhor compreensão destes dados torna-se necessária já que as ciclodextrinas parecem ter um efeito protector sob o complexo no desenrolar das reacções catalíticas, através de, por exemplo, estudos espectroscópicos *in situ*.

CAPÍTULO 7

Parte Experimental

7.1. Métodos de caracterização	195
7.1.1. Análise elementar	195
7.1.2. Análise termogravimétrica	195
7.1.3. Espectroscopia vibracional	196
<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier</i>	196
<i>Espectroscopia de Raman</i>	196
7.1.4. Espectroscopia electrónica na região do Ultravioleta–Visível	196
7.1.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	197
<i>Espectroscopia de NMR em solução</i>	197
<i>Espectroscopia de NMR de estado sólido</i>	197
7.1.6. Difracção de raios-X	198
<i>Difracção de raios-X de pós</i>	198
<i>Difracção de raios-X de cristal único</i>	198
7.1.7. Microscopia electrónica	201
<i>Microscopia electrónica de transmissão</i>	201
7.1.8. Estudos de adsorção de azoto	202
7.1.9. Cálculos teóricos <i>Ab Initio</i>	202
7.1.10. Estudos de descarbonilação oxidativa	203
7.1.11. Estudos catalíticos	204
7.2. Preparação e caracterização dos pré-catalisadores	206
7.2.1. Preparação do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (1)	207
7.2.2. Preparação e estrutura cristalina do $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pypzHCl}$ (2)	208
7.2.3. Preparação e estruturas cristalinas dos $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})]_2\cdot\text{solv}$ (3a-c)	210
7.2.4. Preparação e estrutura cristalina do $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{PyHPzH})$ (4)	212
7.2.5. Preparação e estrutura cristalina do $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (5)	214
7.2.6. Preparação do $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (6)	216
7.2.7. Preparação do PMO-ph	216
7.2.8. Preparação do $\text{PMO-phMo}(\text{CO})_3$ (7) por deposição em fase líquida	217
7.2.9. Preparação do $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$ (8) por deposição em fase líquida	218
7.2.10. Tentativas de preparação do $\text{PMO-phCr}(\text{CO})_3$ (9) por síntese hidrotérmica	219
7.2.11. Preparação do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (11)	220
7.2.12. Preparação do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@ \beta\text{-CD}$ (12)	221
7.2.13. Preparação do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@ \text{TRIMEB}$ (13)	222
7.2.14. Preparação do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \beta\text{-CD}$ (14)	223
7.2.15. Preparação do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \text{TRIMEB}$ (15)	223
7.3. Referências	224

7.1. Métodos de caracterização

7.1.1. Análise elementar

As análises elementares de C, H e N foram realizadas na Universidade de Aveiro, Aveiro (por M.F. Lucas e M.M. Marques), e no Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras (por C. Almeida). As análises de metais (Mo e Cr) foram determinadas por ICP-OES (“Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy”), no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro (por E. Soares e L. Carvalho), num equipamento Jobin Yvon 70 Plus.

7.1.2. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram efectuadas com uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar ou de azoto, num equipamento Shimadzu TGA-50, na Universidade de Aveiro (por C. Azevedo).

7.1.3. Espectroscopia vibracional

Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier

Os espectros de FT-IR foram obtidos a partir de amostras dispersas em KBr ou pelo método ATR (“Attenuated Total Reflectance”) com um espectrofotómetro Unicam Mattson Mod 7000, na Universidade de Aveiro. Dependendo da amostra e do suporte, utilizou-se uma resolução de 2 e 4 cm^{-1} e uma média de 64 e 128 varrimentos.

Espectroscopia de Raman

Os espectros de Raman, com transformada de Fourier, foram registados num espectrofotómetro Bruker RFS 100/S equipado com um laser de Nd/YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), com uma resolução de 4 cm^{-1} (Universidade de Aveiro). A potência de excitação e o número de varrimentos foram seleccionados conforme a amostra em análise.

As bandas encontram-se indicadas em número de onda (ν , cm^{-1}) com as seguintes designações de intensidades: vs – muito forte, s – forte, m – média, w – fraca, vw – muito fraca, sh – ombro.

7.1.4. Espectroscopia electrónica na região do Ultravioleta–Visível

Os espectros de reflectância difusa UV-Vis foram registados num espectrofotómetro Jasco V-560, na gama de comprimentos de onda 220-850 nm, com uma velocidade de varrimento de 100 nm min^{-1} (Universidade de Aveiro). Como amostra de referência utilizou-se o composto MgO.

7.1.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Espectroscopia de NMR em solução

Os espectros de ^1H e ^{13}C NMR foram obtidos num espectrómetro Bruker CXP-300, à temperatura ambiente (Universidade de Aveiro, por H. Tavares). Os desvios químicos encontram-se expressos em partes por milhão (ppm) e utilizou-se como referência o sinal do tetrametilsilano (TMS).

Espectroscopia de NMR de estado sólido

Os espectros de ^{29}Si e ^{13}C NMR foram colectados a 79.49 e 125.76 MHz, respectivamente, em espectrómetros 9.4 T Bruker Avance 400 e 500, à temperatura ambiente (Universidade de Aveiro, por I. Martins). Foram utilizadas as técnicas MAS e CP MAS.[1] A técnica MAS (*Magic Angle Spinning*) anula a dependência, através do espaço, de interacção polar entre dois núcleos, com a orientação dos átomos por rotação segundo o ângulo mágico $\theta = 54.74^\circ$. A interacção dipolar depende do factor geométrico ($3\cos^2\theta - 1$) que se anula nesse valor. A técnica CP (*Cross Polarization*) ou ressonância dupla resolve o problema da sensibilidade do aparelho com a diluição natural de núcleos como o ^{13}C e o ^{29}Si , por “transferência” da magnetização de um núcleo abundante (como o ^1H) para um núcleo raro.

Os espectros de ^{13}C NMR CP MAS foram colectados com pulsos de $4.5\ \mu\text{s}$ ^1H 90° , com um tempo de contacto de 2 ms, uma velocidade de rotação de 7.0 kHz e intervalos de tempo de 4 s entre cada ciclo.

Os espectros de ^{29}Si NMR MAS foram colectados com pulsos de $5.5\ \mu\text{s}$ ^1H 90° , com um tempo de contacto de 7 ms, uma velocidade de rotação de 5.0 kHz e intervalos de tempo de 60 s entre cada ciclo.

Os espectros de ^{29}Si NMR CP MAS foram registados com pulsos de $4.0\ \mu\text{s}$ ^1H 90° , com um tempo de contacto de 8 ms, uma velocidade de rotação de 5.0 kHz e intervalos de tempo de 5 s entre cada ciclo.

7.1.6. Difracção de raios-X

Difracção de raios-X de pós

Os difractogramas de raios-X de pós foram colectados num difractómetro Philips X'pert usando a radiação Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) filtrada por Ni numa geometria de Bragg-Brentano com um monocromador de grafite no feixe difractado, em intervalos de $0.02^\circ 2\theta$, com um tempo de contagem de 1 s ou 2 s por intervalo, e na gama de 1 a $50 2\theta$, no Laboratório Central de Análises na Universidade de Aveiro (pela Doutora R. Soares).

Difracção de raios-X de cristal único

Os cristais analisados no Capítulo 2, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$ (**2**), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**), $\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2$ (**3b**), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**3c**), $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{pyHpzH})$ (**4**) e $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**), foram recolhidos manualmente do meio de recristalização e colocados numa fibra de vidro ou em CryoLoops (adquiridos pela Hampton Research), usando um óleo de perfluoropoliéter FOMBLIN Y (LVAC 140/13 da Aldrich), para evitar que com a evaporação dos solventes houvesse degradação dos cristais.[2]

Os dados de cristal único dos compostos **3a** e **5** foram colectados num difractómetro Nonius Kappa com um dispositivo de carga acoplado (CCD, *charge-coupled device*) equipado com um monocromador de grafite de radiação Mo K α , $\lambda = 0.710713 \text{ \AA}$, um *Cryosystems cryostream Oxford* e controlado pelo programa Collect.[3] As imagens foram processadas usando os programas Denzo e Scalepack,[4] e os dados foram corrigidos pelo método empírico de absorção utilizado na Sortav.[5,6] Os dados de monocristal por DRX obtidos para as estruturas **2**, **3b**, **3c** e **4** foram colectados num difractómetro Bruker X8 Kappa APEX II, com um dispositivo de carga acoplado (CCD), equipado com monocromador de grafite de radiação Mo K α , $\lambda = 0.710713 \text{ \AA}$, controlado pelo programa APEX2,[7] e equipado com um *Cryosystems Series 700 cryostream* monitorizado remotamente usando o programa Cryopade.[8] As imagens foram processadas usando o programa SAINT+,[9] e os dados foram corrigidos pelo método semi-empírico de

multivarrimento implementado no SADABS.[10] Todas estas estruturas foram resolvidas usando o método directo SHELXS-97,[11,12] e refinadas pela técnica dos mínimos quadrados com o factor F^2 usando o programa SHELXL-97.[11,13] Todos os átomos, excepto os de hidrogénio, foram localizados geometricamente a partir de diferentes mapas de Fourier e refinados, sempre que possível, com parâmetros de deslocamento anisotrópico.

Os átomos de hidrogénio ligados a átomos de carbono foram localizados nas suas posições ideais usando a instrução *43 HFIX* do método SHELXL e incluídos em posteriores ciclos de refinamento de movimentação por aproximação com um parâmetro isotrópico de deslocamento térmico (U_{iso}) fixo a $1.2 \times U_{eq}$ do átomo a que estão ligados. Um procedimento similar foi adoptado para localizar o átomo de hidrogénio ligado ao átomo de azoto associado com o ligando pypzH nos compostos **3b**, **3c** e **4**, por outro lado, para os compostos **2**, **3a** e **5** o mesmo átomo de hidrogénio foi localizado directamente a partir das diferenças de mapas de Fourier e incluídos no modelo estrutural final com a distância N-H restringida a 0.95(1) ou 1.00(1) Å e com $U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(N)$.

No composto **3a** uma molécula 2-[3(5)-pirazolil]piridina (pypzH) coordenada apresentava desordem, com duas posições cristalográficas distintas mutuamente rodadas por *ca.* 180°: os anéis da piridina e do pirazole de cada fracção foram encontrados quase sobrepostos. Esta desordem foi modelada na estrutura final, tendo em conta as limitações associadas ao nível da geometria molecular, de modo a assegurar ambientes quimicamente razoáveis para estas metades: i) ligações idênticas para as duas fracções foram forçadas a ser idênticas; ii) as distâncias Mo-N para os anéis piridina e pirazole foram também restringidas aos mesmos valores, mas refinadas; iii) todos os átomos, excepto os de hidrogénio, nas duas fracções foram refinados, assumindo um parâmetro de deslocamento isotrópico térmico idêntico. Após o refinamento estrutural total, as duas fracções orgânicas desordenadas do pypzH convergiram para 45.9(6) e 54.1(4)%.

Alguns grupos fenilo associados ao complexo cristalográfico independente $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})]$ (**5**) foram afectados por desordem térmica. Por um lado, todos os átomos de carbono que compõem o anel aromático C(15)→C(20) foram restringidos a situarem-se no mesmo plano médio por aplicação da instrução *FLAT* do programa SHELXL. Por outro lado, os átomos de carbonos C(21)→C(26) do anel aromático apresentaram desordem em duas posições cristalográficas distintas [C(21A)→C(26A)] e

C(21B)→C(26B)], que foram incluídos no modelo estrutural final com uma geometria muito restringida (ou seja, instruções *FLAT* independentes foram utilizadas para cada posição do anel aromático), com as distâncias Si-C para C(21A) e C(21B) limitados a um valor comum, e com todos os átomos de carbono a serem refinados por assunção de um parâmetro comum de deslocamento isotrópico. O factor de ocupação para cada posição cristalográfica foi incluída pela técnica de refinamento cíclica dos mínimos quadrados como uma variável refinável que em última instância convergiu para 54.8(6)% e 45.2(6)%.

A última diferença no mapa de Fourier mostrou, que para o composto **2**, o pico mais alto (1.095 eÅ^{-3}) e a lacuna (-1.175 eÅ^{-3}) localizam-se a 0.56 Å e 0.50 Å do Mo(1), respectivamente; para o composto **3a**, o pico mais alto (1.360 eÅ^{-3}) e a lacuna (-1.020 eÅ^{-3}) encontram-se a 1.12 Å e 0.84 Å do C(15) e Mo(1), respectivamente; para o composto **3b**, o pico mais alto (0.917 eÅ^{-3}) e a lacuna (-0.725 eÅ^{-3}) localizados a 0.81 Å e 0.71 Å do Mo(1), respectivamente; para o composto **3c**, o pico mais alto (0.561 eÅ^{-3}) e a lacuna (-0.799 eÅ^{-3}) encontram-se a 0.71 Å e 0.73 Å a partir do Mo(1), respectivamente; para o composto **4**, o pico mais alto (4.181 eÅ^{-3}) e a lacuna (-1.090 eÅ^{-3}) localizam-se a 1.16 Å e 1.32 Å do Mo(1) e C(4), respectivamente; para o composto **5**, o pico mais alto (1.075 eÅ^{-3}) e a lacuna (-0.645 eÅ^{-3}) estão, por sua vez, localizados a 1.12 Å de C(7) e 0.78 Å do Mo(1), respectivamente.

Em cada secção de preparação e obtenção dos respectivos cristais **2**, **3a-c**, **4** e **5** apresenta-se a tabela sumária com os dados cristalográficos e detalhes de refinamento das estruturas, respectivas. As tabelas que incluem os detalhes dos comprimentos de ligação e ângulos para os ambientes de coordenação do centro de Mo^{VI} são apresentados no *Capítulo 2* (*vide* 2.2.5. Descrição das estruturas cristalinas), excepto para o cristal **3c** cuja tabela se encontra nos detalhes experimentais do presente Capítulo. Os dados cristalográficos (excluindo os factores de estrutura) descritos foram depositados no CSD (*Cambridge Structural Database*) como dados de publicação suplementares (os números de deposição encontram-se nas respectivas tabelas).

A recolha de dados e a determinação das estruturas cristalinas ao longo do *Capítulo 2* foram realizados pelo Doutor Filipe Almeida A. Paz, na Universidade de Aveiro (Portugal), e pelo Doutor Jacek Klinowski, na Universidade de Cambridge (Inglaterra).

O cristal único analisado no *Capítulo 5*, CpFe(CO)₂Cl@TRIMEB (**13**), foi obtido após arrefecimento de uma solução sobressaturada do complexo de inclusão numa mistura

de água/etanol, de 40 para 15 °C, durante 30 minutos. O cristal foi colocado numa fibra de vidro usando o óleo Paratone-N e arrefecido a -173 °C com um fluxo de azoto. A aquisição dos dados foi efectuada num difractómetro Bruker-Nonius APEX2 Version 1.8-6 CCD com um monocromador de grafite com radiação Mo K α (λ = 0.710713 Å), e os dados foram corrigidos usando para os factores de Lorentz e de polarização (SAINT e XPREP).[14] A estrutura foi resolvida usando o método directo sir97,[15] e refinada (por F) pela técnica dos quadrados mínimos.[16] O hóspede apresenta desordem, ocupando dois lugares (designados por lugar **a** e **b**), o factor da taxa de ocupação para os quais foram refinados e forçados a somar à unidade. As posições atómicas para a molécula **a** apresentaram-se em alguns casos muito perto das posições da molécula no lugar **b**, de modo que o refinamento pela técnica dos quadrados mínimos não foi aplicável. Um refinamento forçado foi efectuado no qual as unidades Fe(CO) $_2$ Cl foram assumidas como tendo uma simetria de espelho, com o Fe e o Cl no plano, e sendo idênticas. Os grupos Cp foram colocados para terem a simetria 5/m, mas diferentes orientações relativamente ao fragmento Fe(CO) $_2$ Cl foram permitidas. Todas as distâncias das ligações C-H foram restringidas a 0.95 Å. Os factores anisotrópicos de temperatura foram refinados no modelo TLS; um conjunto de TLS para duas partes das moléculas do complexo, e uma para a ciclodextrina. Librações adicionais para o lado pendente das ciclodextrinas foram também incluídas.

A recolha de dados e a determinação da estrutura cristalina CpFe(CO) $_2$ Cl@TRIMEB (**19**) foram realizados pelo Doutor Alan Hazell, na Universidade de Aarhus (Dinamarca).

7.1.7. Microscopia electrónica

Microscopia electrónica de transmissão

As imagens de TEM foram retiradas pela Doutora Paula Ferreira, num microscópio Field Emission Gun (FEG-TEM) Hitachi H9000-NA operado a 300 kV, no Pólo de Aveiro pertencente à Rede Nacional de Microscopia Electrónica (RNME) do projecto FCT: REDE/1509/RME/2005.

7.1.8. Estudos de adsorção de azoto

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção e dessadsorção de azoto, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram efectuadas pela Doutora Anabela A. Valente, na Universidade de Aveiro, utilizando um sistema baseado no método gravimétrico, com um aparelho equipado com uma microbalança CI Electronics MK2–M5 e um sensor de pressão Edwards Barocel. Antes da análise, os materiais híbridos foram desgaseificadas à temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (para garantir a não destruição dos fragmentos coordenados ao material) durante uma noite até uma pressão residual de sensivelmente 10^{-4} mbar. As áreas superficiais específicas (S_{BET}) foram determinadas pelo método de BET (p/p_0 no intervalo 0.03-0.13). O volume total de poros (V_p) dos materiais foi estimado a partir das quantidades de azoto retiradas a $p/p_0 \approx 0.95$, usando a densidade do azoto líquido de 0.8081 g.cm^{-3} . A distribuição do tamanho dos poros (PSD, volume diferencial adsorvido por tamanho diferencial do tamanho do poro por unidade de massa em função do diâmetro do poro) foi obtida a partir da curva de desadsorção do gráfico experimental das isotérmicas, usando o modelo Barret, Joyner e Halenda (BJH) com a equação de Kelvin modificada e a correcção da espessura estatística da película das paredes dos poros, calculada a partir da equação de Harkins-Jura.[17-20]

7.1.9. Cálculos teóricos *Ab Initio*

Os cálculos *Ab Initio* foram realizados com o programa G03W[21] num computador pessoal do grupo do Professor Paulo Ribeiro Claro, pela Doutora Mariela Nolasco. A optimização da geometria, o número de onda vibracional harmónico, e as intensidades obtidas por Infravermelho e Raman foram obtidas ao nível B3LYP, usando a base standard LanL2DZ e um conjunto efectivo de potenciais. Com o intuito de obter o melhor ajuste com os valores experimentais, os números de onda vibracionais harmónicos foram reduzidos por um factor de 0.961.[22] Dada a grande dimensão dos sistemas, o grupo fenilo foi substituído por átomos de H no complexo **5**. Cálculos preliminares mostraram que os números de onda calculados à volta do centro de Mo não são significativamente afectados através desta aproximação.[23] As atribuições vibracionais foram feitas com base nos deslocamentos atómicos e intensidades calculadas.

7.1.10. Estudos de descarbonilação oxidativa

Trabalho realizado no grupo do Professor Carlos C. Romão, pelo Dr. João D. Seixas, no Instituto de Tecnologia Química e Biológica, da Universidade Nova de Lisboa (Oeiras).

Os ensaios de descarbonilação oxidativa foram realizados usando uma montagem especialmente projectada para este estudo e que se encontra patenteada (Figura 7.1).[24]

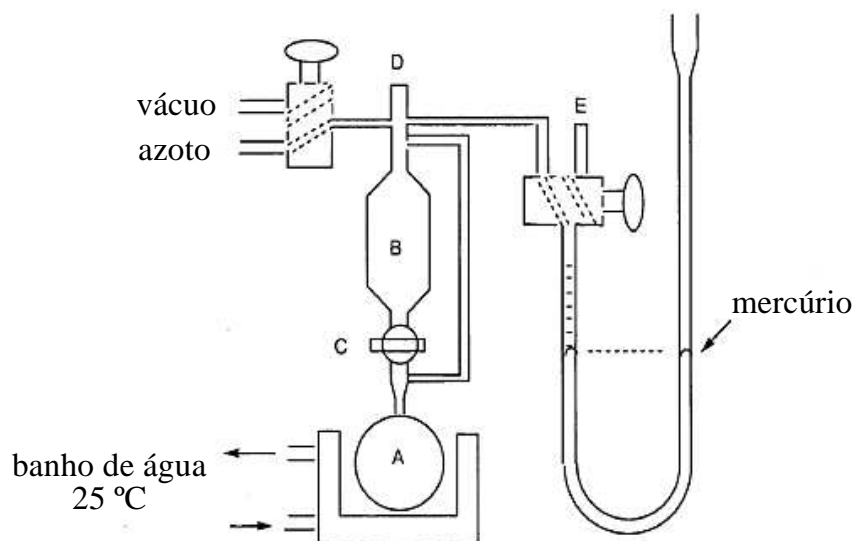


Figura 7.1. Montagem utilizada para o estudo de descarbonilação oxidativa. Os compostos em estudo foram colocados no reator A, com um agitador magnético, e fizeram-se ciclos vácuo/azoto. A solução oxidante foi colocada em B com uma seringa, e periodicamente adicionada, através da abertura da torneira C, à mistura em A. O volume da mistura gasosa libertada é medida na bureta (E), que também tem como função forçar o gás a homogeneizar-se dentro do sistema (através do movimento vertical do mercúrio). As amostras gasosas são retiradas pelo septo D, após homogeneização e remoção de todo o gás das câmaras A e B (a volume e temperatura constante).[24]

Os complexos $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**10**), $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**11**), $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@ \beta\text{-CD}$ (**12**), $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@ \text{TRIMEB}$ (**13**), $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \beta\text{-CD}$ (**14**) e $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@ \text{TRIMEB}$ (**15**) foram testados a partir da análise da mistura de gases produzida durante a reacção dos mesmos com os oxidantes TBHP e H_2O_2 em meio aquoso, à temperatura ambiente e sob atmosfera de azoto. As concentrações dos complexos **10** e **11**, e dos complexos de inclusão foram preparadas na gama dos 6.8 – 11.9 mM, e a razão entre a concentração dos

oxidantes e a dos complexos foi de 100:1 para os complexos **10** e **11**, e os aductos com a β -CD, e de 85:1 para os aductos com a TRIMEB. Foram retiradas amostras à 1, 3, 5 e 24 horas de reacção, e foram analisadas num cromatógrafo Thermofinnigam Trace GC equipado com uma coluna CTR1 da Alltech e com um detector de condutividade térmica. A quantificação de CO e CO₂ foi feita através da curva de calibração gravada antes do curso da reacção com os compostos. Nos ensaios realizados sem oxidantes não foram libertadas quantidades significativas de CO e CO₂ (ensaios em branco).

7.1.11. Estudos catalíticos

Trabalho realizado no grupo da Doutora Anabela A. Valente, pela Doutora Salette Balula e a Dr.^a Margarida Antunes, na Universidade de Aveiro.

Todas as reacções de oxidação foram realizadas em fase líquida num reactor, equipado com agitação magnética (velocidade de agitação ≥ 500 rpm, para evitar limitações de transferência de massa), e imerso num banho de óleo termostaticado. As amostras foram retiradas periodicamente e analisadas num cromatógrafo Varian 3900 GC equipado com uma coluna capilar (DB-5, 30 m x 0.25 mm ou SPB-5, 20 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), e um detector de ionização de chama. Após a reacção adicionou-se o solvente undecano, como referência interna modelo. Os produtos foram identificados num equipamento GC-MS (HP 5890 Series II GC, HP 5970 Series Mass Selective Detector) usando He como corrente de gás. As condições experimentais utilizadas nos ensaios catalíticos serão especificadas em seguida por capítulo, uma vez que dependeram do pré-catalisador em estudo:

Capítulo 2: As reacções de epoxidação em fase líquida com os complexos de molibdénio, MoO₂Cl₂(pypzH) (**1**) e MoO₂(OSiPh₃)₂(pypzH) (**5**), foram realizadas ao ar, com um banho de óleo termostaticado a 55 °C. Num procedimento típico, utilizou-se 0.018 mmol do complexo, 1.8 mmol de *cis*-cicloocteno (Cy8), 2.75 mmol de TBHP (5.5 M em decano, com cerca de 4 wt.% de H₂O), e sem adição de co-solvente. A fase sólida foi recuperada por centrifugação da mistura reaccional final, lavada com *n*-hexano e seca à temperatura ambiente durante a noite. Os sólidos recuperados foram usados num ciclo catalítico de 24 horas e a razão molar olefina:oxidante:catalisador foi a mesma que a usada no primeiro ciclo. Os testes de lixiviação foram realizados através da reacção do Cy8 com

TBHP em decano, na presença do catalisador sólido, durante 1 hora a 55 °C, em seguida filtrou-se a mistura reaccional (a 55 °C) com uma membrana PVDF w/GMF Whatman de 0.2 µm. O filtrado foi colocado em agitação por mais 5 horas à mesma temperatura (sem adição de olefina e oxidante).

Capítulo 3: As reacções catalíticas de oxidação em fase líquida de várias olefinas (*cis*-cicloocteno, (*R*)-(+)-limoneno, *trans*-2-octeno e 1-octeno) foram realizadas ao ar, num banho de óleo termostatzado a 55 °C, usando como oxidante o TBHP (5.5 M em decano, com cerca de 4 wt.% de H₂O). Em ensaios específicos, o TBHP antes de ser utilizado foi seco com peneiros moleculares (4 Å), definindo-se nestes casos como TBHP anidro e, nos outros casos, como TBHP comercial (usado como recebido). Foram utilizadas razões molares de 1% do pré-catalisador/substrato e 0.65% de substrato/oxidante (assumindo uma molaridade de TBHP de 5.5 M, baseado nas titulações iodométricas). As reacções foram conduzidas apenas com o solvente *n*-decano presente na solução do oxidante, bem como com 2 mL (para 1.7 mmol de olefina) de um solvente orgânico (1,2-dicloroetano, tolueno, acetonitrilo e etanol).

Capítulo 4: A reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno em fase líquida com os pré-catalisadores PMO-phCr(CO)₃, preparados por deposição em fase líquida, foi realizada ao ar, com um banho de óleo termostatzado a 55 °C. Foi usado 3.3 µmol de Cr(CO)₆ ou 50 mg de PMO-phCr(CO)₃ (correspondente a 3.3 µmol de Cr), 1.7 mmol de *cis*-cicloocteno, 2.75 mmol de TBHP (5.5 M em decano, com cerca de 4 wt.% de H₂O), e 2 mL de 1,2-dicloroetano.

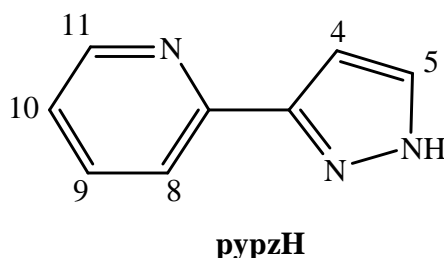
Capítulo 5: Foram realizados dois estudos catalíticos, para a oxidação em fase líquida do *cis*-cicloocteno, referidos como **C1** (condições reaccionais similares às utilizadas nos estudos de descarboxilação oxidativa, com a razão molar oxidante:Mo de 100:1) e **C2** (condições típicas da literatura para a epoxidação do *cis*-cicloocteno com dioxocomplexos de Mo(VI)). **C1:** temperatura do banho de óleo 22 °C, atmosfera de azoto, 1 mL de água, 10 µmol Mo, 0.62 mmol *cis*-cicloocteno, oxidante = 1 mmol TBHP aquoso (**C1-aqTBHP**) ou H₂O₂ (**C1-aqH₂O₂**). **C2:** temperatura do banho de óleo 55 °C, atmosfera não inerte, sem solvente adicional, 6.2 µmol Mo, 0.62 mmol *cis*-cicloocteno, oxidante = 1 mmol TBHP aquoso (**C2-aqTBHP**) ou H₂O₂ (**C2-aqH₂O₂**), ou 0.62 mmol TBHP (5.5 M em decano, **C2-TBHP**).

7.2. Preparação e caracterização de catalisadores e pré-catalisadores

Sempre que necessário, as sínteses dos pré-catalisadores foram realizadas sob atmosfera inerte (azoto), recorrendo à técnica usual para manuseamento de compostos sensíveis ao ar, que envolve a utilização de schlenks e uma linha de vácuo/azoto. A preparação assistida por microondas da solução, que levou posteriormente por recristalização à obtenção do cristal **3c**, foi realizada num microondas Discover S-Class (CEM Corporation, USA) de 2.45 GHz, sob agitação e simultâneo arrefecimento com ar comprimido (a 25 psi) para evitar um sobreaquecimento do meio reaccional.

Os reagentes, MoO_2Cl_2 , AgNO_3 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ph_3SiCl , $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, brometo de octadeciltrimetilamónio (ODTMA), propionitrilo, ciclopentadieno, tetracloreto de carbono e TBHP em *n*-decano foram adquiridos comercialmente pela Aldrich e, a ciclodextrina- β e a heptakis-tris-2,3,6-di-*O*-metil- β -ciclodextrina (TRIMEB) foram adquiridas pela Wacker-Chemie e Fluka, respectivamente. Os solventes diclorometano, acetonitrilo, THF, éter etílico, tolueno, bem como os solventes anidros tolueno e diclorometano, foram adquiridos pela Aldrich, e usados como recebidos. O solvente 1,2-dicloroetano (Aldich) foi seco segundo o procedimento standard, destilado sob atmosfera de azoto e guardado com peneiros moleculares com tamanho de poros de 4Å.

O composto 2-[3(5)-pirazolil]piridina (pypzH)[25] e o complexo $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**10**)[26] foram preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura. Dados do ligando pypzH relativos a $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): $\delta = 13.1$ (vbr s, N-H), 8.58 (d, 1H, 11-H), 7.93 (d, 1H, 8-H), 7.84 (t, 1H, 9-H), 7.76 (br s, 1H, 5-H), 7.30 (dd, 1H, 10-H), 6.85 (s, 1H, 4-H).



7.2.1. Preparação do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (1)

Preparação a: Sob atmosfera inerte, uma solução de pypzH (0.35 g; 2.41 mmol) em THF anidro (10 mL) foi adicionada a uma solução do aducto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (2.41 mmol) em THF anidro (10 mL), formando-se um precipitado. A suspensão foi deixada a reagir por mais 20 minutos, à temperatura ambiente. O sólido foi isolado por filtração e lavado com uma solução de CH_2Cl_2 (20 mL), para remoção das moléculas de THF, e *n*-pentano (20 mL), para uma completa precipitação do produto bruto. Em seguida, o sólido amarelo foi filtrado, lavado com *n*-pentano e seco sob vácuo. **Rendimento:** 48% (0.40 g).

Preparação b: O aducto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ foi preparado por dissolução do MoO_2Cl_2 (0.34 g; 1.72 mmol) em THF anidro (10 mL). A esta solução foi adicionado uma solução do pypzH (0.25 g; 1.72 mmol) em THF anidro (10 mL), formando-se de imediato um precipitado. A suspensão ficou em agitação durante 3 h, à temperatura ambiente. O sólido amarelo foi isolado por filtração e, em seguida, re-suspenso em CH_2Cl_2 (10 mL) e agitado durante 20 min, à temperatura ambiente. Foi adicionado *n*-pentano (10 mL) para uma completa precipitação do produto bruto, filtrou-se, lavou-se o sólido com *n*-pentano e secou-se sob vácuo. **Rendimento:** 84% (0.50 g).

Preparação c: A uma solução do aducto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (1.72 mmol) em THF anidro (10 mL) adicionou-se o pypzH (0.25 g; 1.72 mmol), em estado sólido. A formação de um precipitado foi observada e a suspensão ficou em agitação, durante 3 h, a 50 °C. O sólido amarelo foi isolado por filtração e lavado com CH_2Cl_2 (10 mL) durante 20 min, à temperatura ambiente. Foi adicionado *n*-pentano (10 mL) para uma completa precipitação do produto bruto, filtrado, lavado com *n*-pentano e seco em vácuo. **Rendimento:** 93% (0.55 g).

Preparação d: A uma solução do pypzH (0.25 g; 1.72 mmol) em THF foi adicionada uma gota de água destilada, seguida de uma solução do aducto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (1.72 mmol) em THF anidro (10 mL). Observou-se uma mudança de cor na solução, de incolor para amarela e, após, 10 min ocorreu a formação de um precipitado. Deixou-se a suspensão

a reagir por 2 h, à temperatura ambiente. O sólido amarelo foi isolado por filtração e lavado com CH_2Cl_2 (10 mL) durante 20 min, à temperatura ambiente. Foi adicionado *n*-pentano (10 mL), filtrado, lavado com *n*-pentano e seco em vácuo. **Rendimento:** 93% (0.55 g).

Análise elementar calculada para $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{MoN}_3\text{O}_2$ (344.00 g mol⁻¹): C 27.93; H 2.05; N 12.21. **Análise elementar experimental:** C 28.36; H 2.03; N 11.92. **Bandas seleccionadas IR** (KBr, cm⁻¹): 345m, 395w, 430vw, 483vw, 507vw, 595w, 645w, 708w, 785m, 805sh, 906vs, 928w, 940s, 977w, 1024w, 1069vw, 1094w, 1110sh, 1146w, 1204vw, 1254vw, 1297w, 1375m, 1431m, 1465w, 1512w, 1534w, 1567vw, 1612s, 3044vw, 3113m, 3125m, 3258m. **Bandas seleccionadas Raman** (cm⁻¹): 171w, 222m, 247m, 310m, 370w, 397m, 647w, 712w, 909s, 927m, 937vs, 977w, 1024s, 1055w, 1070vw, 1097w, 1112vw, 1147w, 1156sh, 1200vw, 1253vw, 1315m, 1376m, 1432w, 1452m, 1471w, 1517w, 1536vs, 1569s, 1612vs, 1625sh, 3065sh, 3075sh, 3085sh, 3115m, 3127m. **¹H NMR** (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ = 8.66 (d, 1H, 11-H), 8.19 (d, 2H, 8,9-H), 7.90 (d, 1H, 5-H), 7.58 (m, 1H, 10-H), 7.09 (d, 1H, 4-H).

7.2.2. Preparação e estrutura cristalina do $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})]\cdot\text{pyHpzHCl}$ (2)

O aducto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ foi preparado por dissolução do MoO_2Cl_2 (0.14 g; 0.69 mmol) em THF anidro (10 mL). Após 15 min de reacção, o solvente foi removido sob vácuo e o aducto foi re-suspenso em CH_2Cl_2 (10 mL) e foi adicionado pypzH (0.10 g; 0.69 mmol). A suspensão ficou em agitação durante 20 min, à temperatura ambiente. Filtrou-se a solução amarela e colocou-se uma camada de éter dietílico, após duas semanas obtiveram-se cristais amarelos do composto **2** (Figura 7.1). **Bandas seleccionadas FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 332s, 393w, 423vw, 448m, 615m, 741m, 768vs, 916s, 939s, 1066w, 1091m, 1159m, 1183m, 1205m, 1243vs, 1291m, 1312m, 1363m, 1380w, 1435m, 1455w, 1487w, 1512m, 1543w, 1569vw, 1612vs, 1626s, 3104m, 3260s, 3309m, 3391br.

Tabela 7.1. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina **2**.

Fórmula	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ MoN ₆ O ₂
Massa molecular	525.63
Temperatura/K	150(2)
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo Espacial	C2/c
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	25.1428(8), 8.2630(3), 19.8535(7)
α , β , γ /°	90, 95.3200(10), 90
Volume/Å ³	4106.9(2)
<i>Z</i>	8
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.700
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	1.054
F(000)	2096
Dimensão do cristal/mm	0.20×0.16×0.14
Tipo de Cristal	Prismas Amarelos
Intervalo de θ /°	3.55 to 36.35
Intervalo dos índices	-41 ≤ <i>h</i> ≤ 41; -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13; -33 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflexões colectadas	42926
Reflexões Independentes	9914 (<i>R</i> _{int} = 0.0386)
Índice de R finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0.0313; <i>wR</i> 2 = 0.0725
Índice de R finais (todos os dados) ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0.0420; <i>wR</i> 2 = 0.0762
Esquema de pesos para o refinamento ^c	<i>m</i> = 0.0203; <i>n</i> = 5.2216
Pico e lacuna de mapas de Fourier	1.095 and -1.175 eÅ ⁻³
CCDC Deposition No.	765533

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; \quad ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$$

$$^c w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ em que } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

7.2.3. Preparação e estruturas cristalinas dos $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot\text{solv}$ (**3a-c**)

Os cristais amarelos $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**3a**) (Tabela 7.2) foram obtidos por difusão lenta de vapor de éter dietílico numa solução do composto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzH})$ (**1**) em acetonitrilo, durante um período de, sensivelmente, um mês. A substituição do solvente por CH_2Cl_2 deu origem a cristais amarelos identificados como **3b** ($[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]$) (Tabela 7.2). Uma tentativa para obter um aumento de rendimento do complexo dimérico levou à seguinte preparação: a suspensão de **1** (0.15 g; 0.44 mmol) numa mistura de THF (5 mL), diglima (5 mL) e 0.5 equivalentes de água destilada (4 μL) foi colocada a reagir num microondas, com a potência de 200 W, à temperatura de 120 °C, durante 30 min, originando uma solução de cor rosa pálido translúcida. Após arrefecer a solução, até à temperatura ambiente, colocou-se uma camada de éter dietílico e, ao final de 4 meses foram colectados cristais amarelos identificados como **3c** ($[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{pypzH})_2]\cdot 2\text{THF}$) (Tabela 7.2 e Tabela 7.3).

Bandas seleccionadas, em 3a, FT-IR (KBr, cm^{-1}): 335m, 345sh, 371w, 394w, 431w, 448w, 483vw, 506vw, 594vw, 616w, 643w, 710w, 773sh, 785s, 808sh, 906vs, 928w, 942s, 977w, 1024m, 1054w, 1070m, 1094m, 1108sh, 1148m, 1162vw, 1184w, 1208w, 1254w, 1297m, 1315w, 1364m, 1376sh, 1432m, 1466w, 1516m, 1534m, 1560vw, 1570w, 1612s, 1626m, 3036vw, 3109m, 3125m, 3252m. **Bandas seleccionadas, em 3a, Raman** (cm^{-1}): 166vw, 222m, 231sh, 245sh, 285w, 306m, 364w, 395m, 647w, 700w, 712w, 890sh, 907w, 929m, 936m, 945sh, 976w, 1022m, 1055w, 1070vw, 1097vw, 1147w, 1165sh, 1198vw, 1253sh, 1318m, 1365sh, 1376m, 1434sh, 1453m, 1467m, 1517w, 1536vs, 1569s, 1611vs, 1625sh, 3070sh, 3085sh, 3093sh, 3111m, 3126m.

Tabela 7.2. Dados cristalográficos e de refinamento das estruturas cristalinas **3a**, **3b** e **3c**.

	3a	3b	3c
Fórmula	C ₁₈ H ₁₇ Cl ₂ Mo ₂ N ₇ O ₅	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ Mo ₂ N ₆ O ₅	C ₂₄ H ₃₀ Cl ₂ Mo ₂ N ₆ O ₇
Massa molecular	674.17	633.11	777.32
Temperatura/K	120(2)	180(2)	150(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	10.856(2)	7.5738(7)	8.4171(3)
<i>b</i> /Å	12.715(3)	7.8222(6)	14.0198(5)
<i>c</i> /Å	16.935(3)	10.1283(8)	13.1235(4)
α, β, γ /°	90, 93.74(3), 90	69.032(4), 83.840(4),	90, 100.594(2), 90
Volume/Å ³	2332.6(8)	538.42(8)	1522.25(9)
<i>Z</i>	4	1	2
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.920	1.953	1.696
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	1.350	1.454	1.051
<i>F</i> (000)	1328	310	780
Dimensão cristal/mm	0.21×0.12×0.07	0.08×0.06×0.06	0.20×0.08×0.06
Tipo de Cristal	Blocos castanhos	Blocos amarelos	Agulhas amarelas
Intervalo de θ /°	3.54 a 27.51	3.52 a 25.35	3.81 a 29.13
Intervalo dos índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19
Reflexões colectadas	12968	14234	71630
Reflexões	5328	1965	4084
Independentes	(<i>R</i> _{int} = 0.0340)	(<i>R</i> _{int} = 0.0276)	(<i>R</i> _{int} = 0.0520)
Índice de <i>R</i> finais	<i>R</i> 1 = 0.0590	<i>R</i> 1 = 0.0252	<i>R</i> 1 = 0.0332
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a,b}	<i>wR</i> 2 = 0.1289	<i>wR</i> 2 = 0.0551	<i>wR</i> 2 = 0.055
Índice de <i>R</i> finais (todos os dados) ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0.0684	<i>R</i> 1 = 0.0274	<i>R</i> 1 = 0.0534
	<i>wR</i> 2 = 0.1331	<i>wR</i> 2 = 0.0562	<i>wR</i> 2 = 0.0720
Esquema de pesos para o refinamento ^c	<i>m</i> = 0,	<i>m</i> = 0.0125	<i>m</i> = 0.0271
	<i>n</i> = 17.9162	<i>n</i> = 1.1613	<i>n</i> = 1.4986
Pico e lacuna de mapas de Fourier	1.360 and	0.917 and	0.561 and
	-1.020 eÅ ⁻³	-0.725 eÅ ⁻³	-0.799 eÅ ⁻³
CCDC Deposition No.	765534	657133	765535

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; \quad ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$$

$$^c w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ em que } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

Tabela 7.3. Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) para o ambiente de coordenação do Mo^{VI} presente na estrutura cristalina [Mo₂O₄(μ₂-O)Cl₂(pypzH)₂].2THF (**3c**).

Mo(1)–O(1)	1.8665(2)	Mo(1)–N(2)	2.299(2)
Mo(1)–O(2)	1.6925(19)	Mo(1)–N(3)	2.364(2)
Mo(1)–O(3)	1.6954(19)	Mo(1)–Cl(1)	2.4080(8)
O(2)–Mo(1)–O(1)	100.82(8)	O(3)–Mo(1)–O(1)	100.28(8)
O(1)–Mo(1)–Cl(1)	156.00(2)	O(3)–Mo(1)–Cl(1)	93.91(8)
O(1)–Mo(1)–N(2)	80.13(5)	O(3)–Mo(1)–N(2)	95.52(9)
O(1)–Mo(1)–N(3)	79.70(5)	O(3)–Mo(1)–N(3)	164.10(9)
O(2)–Mo(1)–O(3)	105.94(10)	N(2)–Mo(1)–Cl(1)	79.31(5)
O(2)–Mo(1)–Cl(1)	93.68(8)	N(2)–Mo(1)–N(3)	68.73(7)
O(2)–Mo(1)–N(2)	157.88(8)	N(3)–Mo(1)–Cl(1)	81.39(5)
O(2)–Mo(1)–N(3)	89.58(8)		

7.2.4. Preparação e estrutura cristalina do MoO(O₂)₂Cl(pyHpzH) (**4**)

Repetidas recristalizações de MoO₂Cl₂(pypzH) (**1**) originaram, após longos períodos de tempo, cristais amarelos identificados por DRX de cristal único como o oxodiperoxocomplexo **4** (Tabela 7.4). Por exemplo, uma pequena quantidade de cristais amarelos de **4** foi obtida por difusão lenta de vapor de éter dietílico numa solução do complexo **1** quer dissolvido em acetonitrilo quer em diclorometano, durante um período de sensivelmente 5 meses. **Análise elementar calculada** para C₈H₈ClMoN₃O₅ (357.56 g mol⁻¹): C 26.87; H 2.25; N 11.75. **Análise elementar experimental**: C 26.92; H 2.15; N 11.43. **Bandas seleccionadas FT-IR (KBr, cm⁻¹)**: 349m, 454m, 504w, 540m, 580s, 624m, 648m, 682vw, 700vw, 731vw, 770s, 794w, 858s, 874sh, 955m, 985s, 1058m, 1087m, 1102m, 1164m, 1200m, 1254sh, 1307m, 1351m, 1377w, 1443m, 1492m, 1505m, 1548w, 1617s, 1632s, 2855w, 2925w, 3100w, 3131m, 3287m. **Bandas seleccionadas Raman (cm⁻¹)**: 184m, 239sh, 267sh, 293w, 312w, 327m, 348w, 365m, 392sh, 457w, 504w, 543s, 584m, 627m, 648w, 703m, 714w, 877s, 929m, 953m, 992s, 1013sh, 1049w, 1090vw, 1136w, 1233sh, 1258sh, 1292m, 1316sh, 1352m, 1366sh, 1437vs, 1495s, 1527m, 1547sh, 1570s, 1610s, 1634vs, 3077sh, 3098m, 3117sh, 3135m. **¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm)**: δ = 8.68 (d, 1H, 11-H), 8.34 (br, 1H, N-H), 7.95 (d, 1H, 8-H), 7.87 (t, 1H, 9-H), 7.76 (br s, 1H, 5-H), 7.42 (dd, 1H, 10-H), 6.87 (d, 1H, 4-H).

Tabela 7.4. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina **4**.

Fórmula	C ₈ H ₈ ClMoN ₃ O ₅
Massa molecular	357.56
Temperatura / K	100(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	8.9171(15), 6.6239(10), 19.872(3)
α , β , γ / °	90, 97.371(7), 90
Volume / Å ³	1164.1(3)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> / g cm ⁻³	2.040
μ (Mo-K α) / mm ⁻¹	1.373
F(000)	704
Dimensão do cristal / mm	0.10×0.10×0.04
Tipo de Cristal	Placas incolores
Intervalo de θ / °	3.71 a 29.13
Intervalo dos índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12; -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8; -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflexões colectadas	39382
Reflexões Independentes	3115 (<i>R</i> _{int} = 0.0346)
Índice de R finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0.0575; <i>wR</i> 2 = 0.1466
Índice de R finais (todos os dados) ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0.0627; <i>wR</i> 2 = 0.1487
Esquema de pesos para o refinamento ^c	<i>m</i> = 0.0356; <i>n</i> = 15.7473
Pico e lacuna de mapas de Fourier	4.181 and -1.090 eÅ ⁻³
CCDC Deposition No.	765536

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; \quad ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$$

$$^c w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ em que } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

7.2.5. Preparação e estrutura cristalina do $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{pypzH})$ (**5**)

A suspensão de Ag_2MoO_4 (0.70 g; 1.86 mmol) em 1,2-dicloroetano (35 mL) e CH_3CN (3 mL) foi agitada durante 15 min à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se Ph_3SiCl (1.10 g; 3.73 mmol) e a mistura reaccional foi levada ao refluxo sob atmosfera inerte durante 8 h. A solução foi filtrada à temperatura ambiente e tratada com pypzH (0.27 g; 1.86 mmol). Após 3 h sob agitação à temperatura ambiente, a solução foi filtrada e levada à secura. O sólido branco resultante foi lavado com éter dietílico (2x 15 mL), hexano (2x 10 mL) e seco em vácuo. **Rendimento:** 75% (0.99 g). **Análise elementar calculada** para $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{MoN}_3\text{O}_4\text{Si}_2$ (823.89): C 64.14; H 4.53; N 5.10. **Análise elementar experimental:** C 64.91; H 4.31; N 5.10. **Bandas seleccionadas FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 278m, 293vw, 304vw, 329m, 342sh, 372w, 382w, 430w, 462w, 513s, 535w, 560w, 582w, 621w, 641w, 653w, 678sh, 698sh, 710s, 741m, 770m, 777sh, 796vw, 841m, 904sh, 925vs, 970w, 997w, 1007w, 1020vw, 1030w, 1050sh, 1062w, 1090w, 1113s, 1142w, 1155m, 1187m, 1203w, 1223sh, 1231vw, 1251sh, 1261w, 1296sh, 1305w, 1334vw, 1376m, 1429m, 1452sh, 1459w, 1484w, 1509w, 1529w, 1568w, 1588m, 1607m, 2977sh, 2999w, 3011sh, 3021sh, 3050m, 3065m, 3131w, 3143w, 3349m. **Bandas seleccionadas Raman** (cm^{-1}): 196w, 238w, 283sh, 293w, 330w, 383m, 430vw, 535vw, 618w, 639vw, 678w, 711w, 745sh, 796sh, 881sh, 904m, 925m, 968w, 998vs, 1029m, 1051vw, 1106m, 1158m, 1187m, 1252vw, 1312m, 1377w, 1429sh, 1447w, 1460m, 1479sh, 1508w, 1529s, 1568s, 1590vs, 1605m, 1609sh, 2998sh, 3046sh, 3052vs, 3133w, 3142sh, 3174w. **^1H NMR** (300 MHz, acetona- d_6 , ppm): δ = 12.5 (br, N-H), 8.60 (d, 1H, 11-H), 7.83 (t, 1H, 9-H), 7.66-7.64 (m, 12H, fenil-H), 7.48 (d, 1H, 8-H), 7.46-7.38 (m, 18H, fenil-H), 7.31-7.27 (m, 1H, 5-H), 6.93 (d, 1H, 10-H), 6.05 (d, 1H, 4-H).

Cristais apropriados para difracção de raios-X de cristal único foram obtidos por evaporação lenta de uma solução saturada de **5** em diclorometano (Tabela 7.5).

Tabela 7.5. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina **5**.

Fórmula	C ₄₄ H ₃₇ MoN ₃ O ₄ Si ₂
Massa molecular	823.89
Temperatura/K	120(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	9.3906(19), 26.954(5), 15.527(3)
<i>A</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> / °	90, 96.07(3), 90
Volume / Å ³	3908.0(14)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> / g cm ⁻³	1.400
<i>μ</i> (Mo-Kα) / mm ⁻¹	0.444
F(000)	1696
Dimensão do cristal / mm	0.14×0.05×0.02
Tipo de Cristal	Blocos brancos
Intervalo de <i>θ</i> / °	3.58 a 27.50
Intervalo dos índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12; -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34; -18 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexões colectadas	18189
Reflexões Independentes	8528 (<i>R</i> _{int} = 0.0529)
Índice de R finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0.0663; <i>wR</i> 2 = 0.1331
Índice de R finais (todos os dados) ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0.0970; <i>wR</i> 2 = 0.1475
Esquema de pesos para o refinamento ^c	<i>m</i> = 0.0299; <i>n</i> = 14.7265
Pico e lacuna de mapas de Fourier	1.075 and -0.645 eÅ ⁻³
CCDC Deposition No.	657134

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; \quad ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$$

$$^c w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ em que } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

7.2.6. Preparação do $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (6)

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (1 g; 3.79 mmol) foi dissolvido ao refluxo numa solução de tolueno (30 mL). Após 12 horas de reacção, o excesso de tolueno foi removido sob pressão reduzida e o sólido amarelo resultante foi purificado por sublimação do excesso de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. **Rendimento:** 53% (0.55 g). Análise elementar calculada para $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{MoO}_3$ (272.11): C 44.14; H 2.96. **Análise elementar experimental:** C 44.07; H 3.17. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3093w, 3078m, 2924m, 1960vs, 1859vs, 1839vs, 1529m, 1447s, 1404m, 1380s, 1301m, 1262w, 1204w, 1154m, 1144m, 1059m, 1034m, 1013w, 988m, 882m, 825w, 791m, 778m, 617s, 590s, 530m, 501s, 480m, 460m, 424m, 352w, 330w, 301w, 269s. **^1H NMR** (300.13 MHz, 25°C , CDCl_3 , ppm): δ = 5.73 (t, 2H, areno), 5.44 (dd, 2H, areno), 5.37 (tt, 1H, areno), 2.25 (s, 3H, CH_3); **^{13}C NMR** (75.47 MHz, 25°C , CDCl_3 , ppm): δ = 221.17 (CO), 113.25 (C-CH_3), 96.19 (areno), 93.96 (areno), 90.89 (areno), 21.10 (CH_3). **^{13}C NMR CP MAS:** δ = 219.12 (CO), 116.32 (C-CH_3), 99.63 (areno), 97.69 (areno), 22.18 (CH_3).

7.2.7. Preparação do PMO-ph

O material periódico mesoporoso ordenado benzeno-sílica (PMO-ph), com as paredes dos poros quase cristalinas, foi preparado, segundo o procedimento descrito na literatura.[27]

Preparação do precursor orgânico 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno (BTEB):[28] sob atmosfera inerte, colocou-se magnésio (3.75 g) e tetraetoxissilano (112.5 mL) numa solução de THF (75 mL) com um pequeno cristal de iodo, e levou-se a solução ao refluxo. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, uma solução de 1,4-dibromobenzeno (12 g) em THF (25 mL) durante 2 horas, e colocou-se novamente a mistura ao refluxo durante 2 horas. Após arrefecimento da mistura, até à temperatura ambiente, removeu-se o THF, adicionou-se *n*-hexano (50 mL) e filtrou-se a solução. A solução filtrada foi colocada sob vácuo para remoção do *n*-hexano, obtendo-se um óleo castanho. A purificação do óleo foi realizada por destilação a pressão reduzida, isolando-se o 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno (BTEB). **Rendimento:** 30% (6.00 g). **^1H NMR** (300.13 MHz, 25°C , CDCl_3 , ppm): δ = 7.61 (s, 4H, areno), 3.80 (q, 12H, OCH_2), 1.18 (t, 18H, OCH_2CH_3).

Preparação do PMO-ph: foi usada a razão molar BTEB:ODTMA:NaOH:H₂O de 1:0.96:4.86:531. Dissolveu-se o ODTMA numa solução de água ultrapura e numa solução aquosa de NaOH, a 60 °C. Em seguida, adicionou-se gota a gota, na mistura em agitação vigorosa, o BTEB, à temperatura ambiente. Após a homogeneização da mistura no banho de ultra-sons, durante 20 min, deixou-se a agitar 22 horas, à temperatura ambiente. A mistura foi transferida para um reactor de teflon e ficou 24 horas em condições estáticas a 100 °C. O sólido resultante foi recuperado por filtração e foi re-suspendido numa solução aquosa de HCl 37% (4.50 g) em etanol (125 mL), a 55 °C, durante 8 horas. O sólido foi filtrado e lavado com água e etanol, e seco a 55 °C. Este procedimento foi repetido duas vezes, para assegurar completa remoção do tensioactivo. Os dados obtidos após caracterização do material encontram-se conforme os resultados publicados.[27] **Difracção de Raio-X de pós** (*hkl*): 2θ (°) = 1.86 (100 sobrepõe-se com 110 e 200), 11.60, 23.40, 35.40; $d_{100} = 47.5$ Å; $a = 2 d_{100}/\sqrt{3} = 54.8$ Å.

A subsequente modificação química do material PMO-ph envolveu sempre um passo inicial de remoção da água adsorvida nos canais do material. Para o efeito, este foi colocado sob vácuo à temperatura de 120 °C, durante 2 horas.

7.2.8. Preparação do PMO-phMo(CO)₃ (7) por deposição em fase líquida

7a: Uma solução de Mo(CO)₆ (0.50 g; 1.89 mmol) em 1,2-dicloroetano (10 mL) foi adicionada a uma suspensão de PMO-ph (2.00 g) em 1,2-dicloroetano (35 mL). Após 5 horas de reacção, ao refluxo, a solução foi filtrada e o sólido lavado com CH₂Cl₂ (4 x 30 mL), e seco sob vácuo (primeiro ciclo). Em seguida, realizaram-se dois ciclos utilizando soluções novas de Mo(CO)₆ em 1,2-dicloroetano. **Análise elementar experimental:** C 35.30; H 3.01; Mo 1.48%. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3449s, 3061m, 3016m, 1979w, 1933w, 1631m, 1384m, 1161vs, 1072vs, 1021s, 922m, 809m, 755m, 559s, 520s, 434m, 388m.

7b: Uma solução de Mo(CO)₆ (0.15 g; 0.57 mmol) em 1,2-dicloroetano (15 mL) foi adicionada a uma suspensão de PMO-ph (0.25 g) em 1,2-dicloroetano (15 mL). Após 24 horas de reacção, ao refluxo, a solução foi filtrada e o sólido lavado com CH₂Cl₂ (4 x 25 mL), e seco sob vácuo. **Análise elementar experimental:** C 32.08; H 3.34; Mo 5.90%.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3424s, 3061m, 3016m, 1977w, 1935w, 1628m, 1384m, 1160vs, 1071vs, 1020s, 916m, 808m, 754m, 560s, 518s, 431m, 388m.

7.2.9. Preparação do PMO-phCr(CO)₃ (8) por deposição em fase líquida

8a: Uma solução de Cr(CO)₆ (0.50 g; 2.27 mmol) em 1,2-dicloroetano (15 mL) foi adicionada a uma suspensão de PMO-ph (1.00 g) em 1,2-dicloroetano (15 mL). Após 12 horas de reacção, ao refluxo, a solução foi filtrada e o sólido lavado com CH₂Cl₂ (3 x 20 mL), e seco sob vácuo (ciclo a). O material resultante foi re-suspenso em novas soluções de Cr(CO)₆ (0.35 g; 1.59 mmol) e todo o procedimento foi repetido duas vezes (ciclo b e ciclo c). **Análise elementar experimental:** ciclo a: C 37.82; H 3.08; Cr 0.14 %; ciclo b: C 37.15; H 3.19; Cr 0.26 %; ciclo c: C 37.61; H 3.15; Cr 0.35 %. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3434s, 3062m, 3012m, 1983w, 1975w, 1935m, 1636m, 1385m, 1160vs, 1077vs, 1020s, 922m, 809m, 756m, 559s, 520s, 432m, 388m.

8b: Uma solução de Cr(CO)₆ (0.35 g; 1.59 mmol) em 1,2-dicloroetano (15 mL) foi adicionada a uma suspensão de PMO-ph (0.80 g) em 1,2-dicloroetano (15 mL), e a mistura foi levada ao refluxo 24 horas. A suspensão foi então filtrada e o sólido resultante lavado com CH₂Cl₂ (3 x 25 mL), e seco sob vácuo. **Análise elementar experimental:** C 36.85; H 3.26; Cr 0.27 %. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3437s, 3064m, 3020m, 2977m, 1983w, 1971w, 1935w, 1631m, 1385m, 1161vs, 1076vs, 1023s, 921m, 810m, 756m, 558vs, 520s, 432m, 387s.

8c: Uma solução de Cr(CO)₃(CH₃CN)₃ (0.40 g; 1.54 mmol), previamente preparado, em CH₂Cl₂ (30 mL) foi adicionada a uma suspensão de PMO-ph (0.30 g) no mesmo solvente, e a mistura ficou em agitação 24 horas. A suspensão foi então filtrada e o sólido resultante lavado com CH₂Cl₂ (3 x 15 mL), e seco sob vácuo. **Análise de ICP-OES:** Cr 1.04 %. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3437s, 3064m, 3020m, 2977m, 1983w, 1971w, 1935w, 1631m, 1385m, 1161vs, 1076vs, 1023s, 921m, 810m, 756m, 558vs, 520s, 432m, 387s.

7.2.10. Tentativas de preparação do PMO-phCr(CO)₃ (9) por síntese hidrotérmica

9a: Um excesso de acetonitrilo (30 mL) com Cr(CO)₆ (2.20 g, 9.97 mmol) foi colocado ao refluxo, durante 24 horas. O Cr(CO)₃(CH₃CN)₃ foi isolado, como um sólido amarelo, após evaporação do solvente e seco sob vácuo. Em seguida, este (9.97 mmol) foi colocado a reagir directamente com 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno (BTEB) (5.15 g; 12.79 mmol) a 115 °C, durante 24 h. O produto resultante foi extraído com *n*-hexano (20 mL), filtrado e a solução resultante foi arrefecida a -15 °C. Ao final de alguns dias a solução foi novamente filtrada e levada à secura, obtendo-se um óleo amarelo (6.89 g). A caracterização deste óleo revelou uma mistura dos compostos, BTEB e BTEB-Cr(CO)₃. **Rendimento relativo ao BTEB-Cr(CO)₃:** 78% (5.37 g). **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 1972vs, 1901vs. **¹³C NMR CP MAS** (75.47 MHz, 25°C, CDCl₃, ppm): δ = 234 (CO), 135 (-C₆H₄-), 97 (-C₆H₄(Cr)-).

O ODTMA (3.76 g) foi dissolvido em água ultra-pura (100 g) e numa solução aquosa de NaOH (6 M; 8.0 g), a 60 °C. Esta solução foi colocada com agitação vigorosa, sob atmosfera inerte, e adicionada a mistura BTEB/BTEB-Cr(CO)₃ (5.75 g) gota a gota, à temperatura ambiente. A mistura foi homogeneizada no banho de ultra-sons, durante 5 min e, em seguida, a foi agitada 20 horas, à temperatura ambiente. Transferiu-se a solução para um reactor de teflon apropriado e colocado num forno em condições estáticas a 80 °C, durante 24 horas. O sólido amarelo resultante foi isolado por filtração e seco sob vácuo. **Análise de ICP-OES ao sólido 9at com tensioactivo:** Cr 12.01 %.

O material **9at** (0.5 g) foi suspenso numa solução aquosa de HCl 37% (2.5 mL) em etanol (75 mL), a 55 °C, durante 8 horas. O sólido foi filtrado e lavado com água e etanol, e seco a 55 °C. Este procedimento foi repetido duas vezes, para assegurar completa remoção do ODTMA. **Análise de ICP-OES ao sólido 9a:** Cr 4.02 %.

9b: Um excesso de acetonitrilo (17 mL) com Cr(CO)₆ (1.10 g, 4.99 mmol) foi colocado ao refluxo, durante 24 horas. O solvente em excesso foi removido sob vácuo e o Cr(CO)₃(CH₃CN)₃ (4.99 mmol) foi imediatamente colocado a reagir com BTEB (2.00 g; 4.97 mmol) a 115 °C, durante 24 h. O produto resultante foi extraído com *n*-hexano (20 mL), filtrado e a solução resultante foi arrefecida a -15 °C. Ao final de alguns dias a

solução foi novamente filtrada e levada à secura, obtendo-se um óleo amarelo (4.75 g). Este foi adicionado, gota a gota, sob atmosfera inerte, e à temperatura ambiente, à solução de ODTMA (2.25 g, 5.70 mmol) previamente dissolvida em água ultra-pura (60 g) e numa solução aquosa de NaOH (6 M; 4.9 g), a 60 °C, em agitação vigorosa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada no banho de ultra-sons, durante 10 min e, ficou sob agitação 22 horas, à temperatura ambiente. Transferiu-se a solução para um reactor de teflon apropriado que se colocou num forno em condições estáticas a 100 °C, durante 20 horas. O sólido verde resultante foi isolado por filtração e seco sob vácuo. **Análise de ICP-OES ao sólido 9bt com tensioactivo:** Cr 2.22 %.

O material **9bt** (0.5 g) foi suspenso numa solução aquosa de HCl 37% (2.5 mL) em etanol (75 mL), a 55 °C, durante 8 horas. O sólido foi filtrado e lavado com água e etanol, e seco a 55 °C. Como o procedimento anterior, este passo foi repetido duas vezes, obtendo-se um sólido branco. **Análise de ICP-OES ao sólido 9b:** Cr 0.27 %.

9c: A mistura BTEB/BTEB-Cr(CO)₃ (2.55 g) foi preparada a partir do complexo de crómio (1.12 mmol), conforme a descrição apresentada em **9b**, e adicionada directamente, gota a gota, sob atmosfera inerte, e à temperatura ambiente, à solução de ODTMA (2.22 g, 5.62 mmol) previamente dissolvida em água ultra-pura (60 g) e numa solução aquosa de NaOH (6 M; 4.8 g), a 60 °C, em agitação vigorosa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada no banho de ultra-sons, durante 20 min e, ficou sob agitação 24 horas, à temperatura ambiente. Transferiu-se a solução para um reactor de teflon apropriado que se colocou num forno em condições estáticas a 80 °C, durante 24 horas. O sólido amarelo resultante foi isolado por filtração e seco sob vácuo. **Análise de ICP-OES ao sólido 9ct com tensioactivo:** Cr 0.48 %.

7.2.11. Preparação do CpMo(CO)₃Cl (11)

A preparação do complexo envolveu a adaptação de um procedimento descrito na literatura.[26] Sucintamente, uma suspensão de Mo(CO)₆ (5 g; 18.94 mmol) em propionitrilo (50 mL) foi levada ao refluxo durante uma noite. O solvente em excesso foi removido, e o sólido verde resultante, Mo(CO)₃(EtCN)₃ (18.94 mmol), após ter sido seco sob vácuo, foi dissolvido em tolueno (110 mL). Em seguida, adicionou-se ciclopentadieno

(1.70 mL, 25.72 mmol), previamente destilado. Ao fim de 2 horas a reagir, à temperatura ambiente, e na ausência de luz, elevou-se a temperatura do banho a 55°C e manteve-se a solução a reagir por mais 25 minutos. Após arrefecimento até à temperatura ambiente o solvente foi evaporado sob vácuo e obteve-se um sólido castanho ($\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$), que foi redissolvido em diclorometano (7 mL). A esta solução adicionou-se tetracloreto de carbono (11 mL), previamente desarejado, e deixou-se reagir durante 40 minutos à temperatura ambiente. Após terminada a reacção removeu-se o solvente sob vácuo, e o produto resultante foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel, em atmosfera inerte, usando inicialmente o sistema de eluentes hexano/diclorometano (4:1), para remover a primeira banda correspondente ao $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$. Em seguida, inverteu-se a razão dos eluentes para 1:3, para eluir a banda vermelha escura correspondente ao $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ que, após evaporação do solvente foi isolado como um sólido vermelho cristalino. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3452m, 3145m, 3102m, 2043vs, 1973vs, 1934vs, 1636w, 1421m, 1385m, 1353vw, 1262w, 1196w, 1111m, 1063m, 1014w, 1004w, 875m, 837m, 821s, 668w, 618m, 602m, 562s, 524s, 470s, 430s, 414s, 393w, 360w. **Raman** (cm^{-1}): 3132s, 3090s, 3068s, 2044s, 1962m, 1952m, 1933m, 1112m, 460w, 374m, 339m, 277w, 130m.

7.2.12. Preparação do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@\beta\text{-CD}$ (12)

Dissolveu-se a $\beta\text{-CD}$ (0.11 g; 0.09 mmol) em água destilada (2 mL), à temperatura de 40 °C, e adicionou-se uma solução de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**16**) (0.02 g; 0.09 mmol) em etanol (1 mL). Mantendo a temperatura, a solução cor de tijolo resultante foi deixada a reagir durante 30 minutos. O precipitado formado foi isolado e seco sob vácuo, obtendo-se um sólido microcristalino cor de laranja. **Análise elementar calculada** para $(\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35})\cdot(\text{C}_7\text{H}_5\text{ClFeO}_2)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($1491.5 \text{ g mol}^{-1}$): C 39.46; H 6.15; Fe 3.74. **Análise elementar experimental**: C 39.52; H 6.54; Fe 3.31%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3375vs, 2967sh, 2925m, 2040s, 1995s, 1639m, 1429m, 1370m, 1334m, 1305m, 1245w, 1206w, 1157s, 1103s, 1080s, 1054vs, 1027vs, 1003vs, 945m, 937m, 860m, 841m, 836m, 757m, 703m, 669m, 606m, 635m, 592m, 576m, 542sh, 504w, 476m, 442w, 412m, 355w. **^{13}C NMR CP MAS** (δ , ppm): 104.2 ($\beta\text{-CD}$, C1), 89.2 (Cp), 81.0 ($\beta\text{-CD}$, C4), 73.0 ($\beta\text{-CD}$, C2,3,5), 61.3 ($\beta\text{-CD}$, C6).

7.2.13. Preparação do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}@\text{TRIMEB}$ (**13**)

Dissolveu-se numa mistura de água destilada (10 mL) e etanol (10 mL) a ciclodextrina TRIMEB (1.55 g; 1.08 mmol) e adicionou-se $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**16**) (0.23 g; 1.08 mmol), deixando reagir 1 hora. Em seguida, removeram-se os solventes sob vácuo, isolando-se um sólido de cor laranja. **Análise elementar calculada** para $(\text{C}_{63}\text{H}_{112}\text{O}_{35}) \cdot (\text{C}_7\text{H}_5\text{FeO}_2\text{Cl}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1678.0 \text{ g mol}^{-1}$): C 50.11; H 7.27; Fe 3.33. **Análise elementar experimental**: C 50.00; H 6.08; Fe 3.34%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3480m, 2984s, 2931s, 2841m, 2050s, 2004s, 1792w, 1751w, 1717m, 1623m, 1418sh, 1460m, 1404sh, 1368m, 1324m, 1304m, 1196sh, 1164vs, 1141vs, 1107vs, 1087vs, 1071vs, 1035vs, 968s, 950sh, 937s, 907m, 857m, 785vw, 755m, 706m, 605m, 596w, 567m, 548m, 470vw, 376vw, 348m. **^{13}C NMR CP MAS** (δ , ppm): 99.7 (TRIMEB, C1), 82.4 (TRIMEB, C2,3,4 e sobreposição com sinal de Cp), 71.3 (TRIMEB, C5,6), 58.1 (TRIMEB, O- CH_3). Agulhas cristalinas de cor laranja de **19** apropriadas para difracção de raios-X de cristal único foram isoladas, após arrefecimento de uma solução sobresaturada de **19** numa mistura de água / etanol, de 40 para 15 °C, num período de 30 minutos (Tabela 7.6).

Tabela 7.6. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina **19**.

Fórmula	$\text{C}_{70}\text{H}_{117}\text{ClFeO}_{37}$
Massa molecular	1642.01
Temperatura/K	100
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	$P2_12_12_1$
$a, b, c / \text{\AA}$	11.189(3), 25.149(6), 28.964(7)
$\gamma / ^\circ$	90
Volume / \AA^3	8150(3)
Z	4
$D_c / \text{g cm}^{-3}$	1.338
Dimensão do cristal/mm	0.42×0.10×0.09
Intervalo de $\theta / ^\circ$	2.8 a 52.6
Intervalo dos índices	$-13 \leq h \leq 13$; $-27 \leq k \leq 31$; $-33 \leq l \leq 36$
Reflexões colectadas	98473
Reflexões Independentes	16705 ($R_{\text{int}} = 0.170$)
Índice de R finais (todos os dados) ^{a,b}	$R1 = 0.080$; $wR2 = 0.090$

^a $w = \{ [\sigma_{\text{cs}}(F^2) + B + (1 + A) F^2]^{1/2} - |F| \}^2 \}^{-1}$ em que $A = 0.05$, $B = 5.0$ e $(F) = 1.404$.

7.2.14. Preparação do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@\beta\text{-CD}$ (14)

Dissolveu-se a $\beta\text{-CD}$ (0.15 g; 0.12 mmol) em água destilada (4 mL), à temperatura de 40 °C, e adicionou-se uma solução de $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**17**) (0.03 g; 0.12 mmol) em diclorometano (1 mL). Mantendo a temperatura, deixou-se reagir a mistura bifásica durante 2 horas, e observou-se a formação de um precipitado cor de tijolo na interface entre a água e o diclorometano. O sólido foi isolado, lavado com diclorometano (2 mL) e água destilada (10 mL), e seco sob vácuo. **Análise elementar calculada** para $(\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}) \cdot (\text{C}_8\text{H}_5\text{MoO}_3\text{Cl}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1523.6 \text{ g mol}^{-1}$): C 39.42; H 5.76; Mo 6.30. **Análise elementar experimental**: C 39.50; H 6.03; Mo 5.45%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3345vs, 2923s, 2853sh, 2044s, 1968s, 1944s, 1642m, 1426m, 1380m, 1369m, 1334m, 1248m, 1202m, 1157s, 1104s, 1082s, 1055vs, 1028vs, 1004s, 945m, 937m, 860m, 837sh, 827w, 759m, 703m, 606m, 594m, 576m, 528m, 499vw, 474w, 445w, 435w, 407m, 404sh, 378vw, 359m, 358sh. **^{13}C NMR CP MAS** (δ , ppm): 104.0 ($\beta\text{-CD}$, C1), 96.1, 94.8 (Cp), 81.5 ($\beta\text{-CD}$, C4), 73.0 ($\beta\text{-CD}$, C2,3,5), 60.6 ($\beta\text{-CD}$, C6).

7.2.15. Preparação do $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}@\text{TRIMEB}$ (15)

A uma solução de TRIMEB (0.15 g; 0.12 mmol) em diclorometano (3 mL) adicionou-se, em pequenas porções, $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (0.03 g; 0.12 mmol). Ao final de 2 horas a reagir, removeu-se o solvente e deixou-se secar o sólido cristalino de cor vermelha sob vácuo. **Análise elementar calculada** para $(\text{C}_{63}\text{H}_{112}\text{O}_{35}) \cdot (\text{C}_8\text{H}_5\text{MoO}_3\text{Cl}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1800.1 \text{ g mol}^{-1}$): C 47.37; H 7.11; Mo 5.33. **Análise elementar experimental**: C 47.93; H 7.55; Mo 5.36%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3112m, 3101m, 3094m, 2979vs, 2929vs, 2831s, 2050vs, 1962vs, 1941vs, 1641m, 1464s, 1420sh, 1404m, 1368m, 1322m, 1303m, 1258sh, 1194vs, 1161vs, 1143vs, 1109vs, 1090vs, 1073vs, 1041vs, 970vs, 951s, 910m, 877sh, 856m, 838w, 824m, 785w, 754m, 736m, 704m, 658w, 602m, 564s, 524s, 470m, 432w, 419sh, 407m, 399sh, 377w, 357w, 350w. **^{13}C NMR CP MAS** (δ , ppm): 99.8, 96.9, 92.8 (TRIMEB, C1), 85.5, 83.1, 82.3, 81.0, 78.6, 76.8 (TRIMEB, C2,3,4), 73.6, 72.6, 71.8, 70.6, 70.3, 69.8 (TRIMEB, C5,6), 63.2, 61.6, 60.9, 60.1, 59.3, 57.8, 56.7, 54.1 (TRIMEB, O-CH₃).

7.3. Referências

1. D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angewandte Chemie, International Edition*, 41 (2002) 3096.
2. T. Kottke, D. Stalke, *Journal of Applied Crystallography*, 26 (1993) 615.
3. R. Hooft, *Collect: Data Collection Software, Delft, The Netherlands, Nonius B. V.* (1998).
4. Z. Otwinowski, W. Minor, In *Methods in Enzymology*; Eds.; C. W. Carter Jr., R. M. Sweet, Academic Press: New York, 276 (1997) 307.
5. R. H. Blessing, *Acta Crystallographica A*, 51 (1995) 33.
6. R. H. Blessing, *Journal of Applied Crystallography*, 30 (1997) 421.
7. APEX2 *Data Collection Software Version 2.1-RC13, Bruker AXS, Delft, The Netherlands* (2006).
8. Cryopad *Remote monitoring and control, Version 1.451, Oxford Cryosystems, Oxford, United Kingdom* (2006).
9. SAINT+ *Data Integration Engine v. 7.23a* © 1997-2005, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
10. G. M. Sheldrick, *SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program* (1998), Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
11. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica A*, 64 (2008) 112.
12. G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen (1997).
13. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen (1997).
14. *Siemens SMART, SAINT e XPREP, Area-Detector Control and Integration Software*; Siemens Analytical X-Ray Inst. Inc.: Madison, WI, (1995).
15. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *SIR97*, Universidade de Bari, Itália (1997).
16. G. S. Pawley, *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, 4 (1971), 1.
17. M. Kruk, M. Jaroniec, *Langmuir*, 13 (1997) 6267.
18. M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 10670.
19. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, Londres (1982).
20. J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practices of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim (1997).
21. Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam,

- S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2003).
22. R. D. Johnson III, (Ed.), NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 12, (2005), <http://srdata.nist.gov/cccbdb>.
23. S. M. Bruno, B. Monteiro, M. S. Balula, C. Lourenço, A. A. Valente, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Molecules*, **11** (2006) 298.
24. W. E. Haas, C. C. Romão, S. S. Rodrigues, J. D. Seixas, A. R. M. Pina, B. Royo, A. C. Fernandes, I. S. Gonçalves, US 2007/0207217 A1 (2007).
25. H. Brunner, T. Scheck, *Chemische Berichte*, **125** (1992) 701.
26. J. K. P. Ariyaratne, A. M. Bierrum, M. L. H. Green, M. Ishaq, C. K. Prout, M. G. Swanwick, *Journal of Chemical Society A*, (1969) 1309.
27. N. Bion, P. Ferreira, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, *Journal of Materials Chemistry*, **13** (2003) 1910.
28. K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *Journal of the American Chemical Society*, **114** (1992) 6700.